Pr 260
2° ex.

MÉMOIRES
DU
MUSÉUM NATIONAL
D'HISTOIRE NATURELLE

NOUVELLE SÉRIE

Série C, Sciences de la terre

TOME XIX

FASCICULE 2

D. FAUQUIER

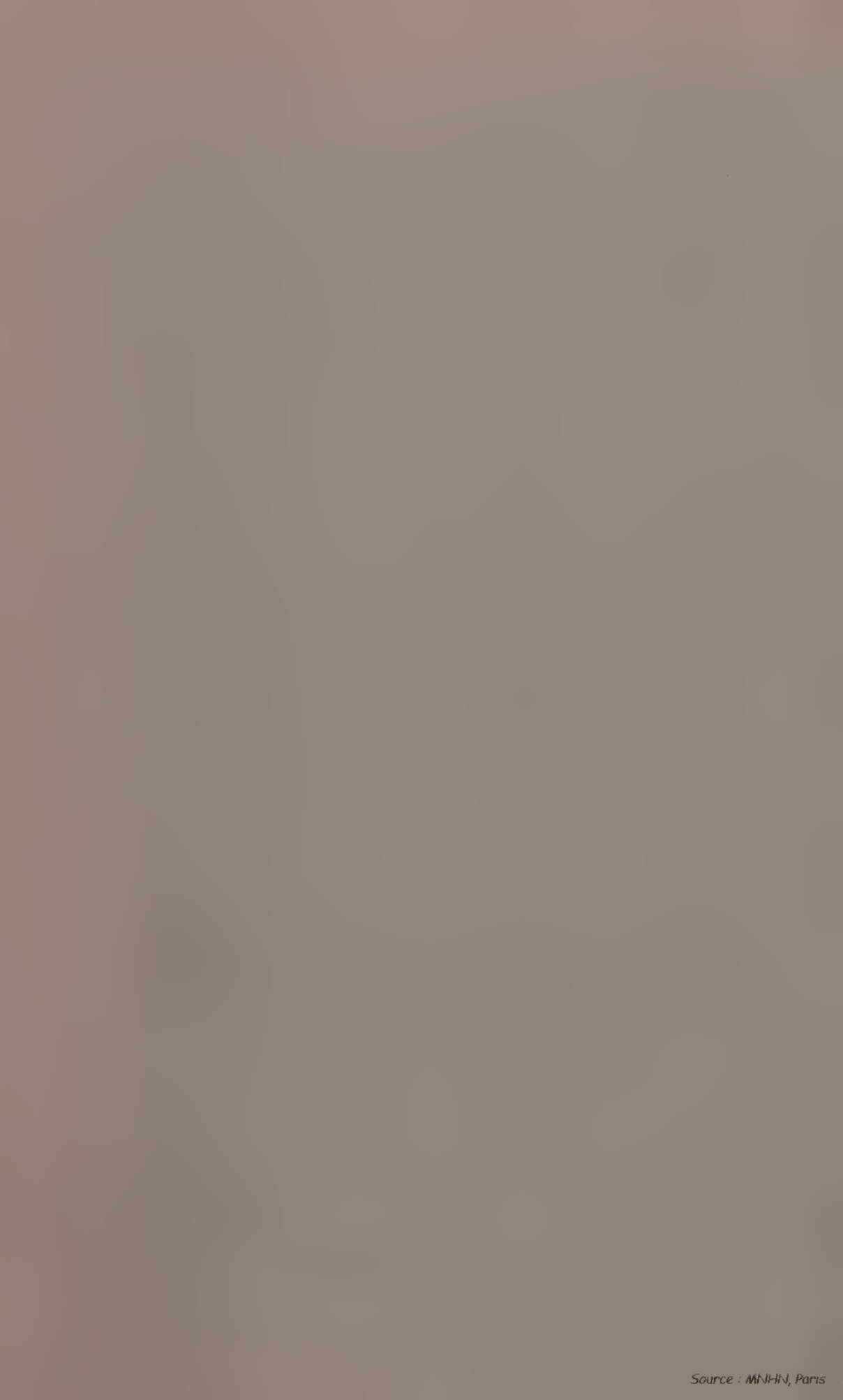
CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES NIOBOTANTALATES METAMICTES

PARIS
ÉDITIONS DU MUSÉUM
38, rue Geoffroy-Saint-Hilaire (Ve)

1968

BIBL. DU MUSÉUM

Source : MNHN, Paris



Source : MNHN, Paris

Lr 260

MÉMOIRES DU MUSÉUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE
Série C, Tome XIX, Fasc. 2

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES NIOBOTANTALATES MÉTAMICTES

par

Daniel FAUQUIER

SOMMAIRE

Pages

Introduction 57
Chapitre premier. — La composition chimique 59
Chapitre II. — Les altérations et les inhomogénéités 72
Chapitre III. — Étude radiocristallographique avant et après chauffage 83
Chapitre IV. — Synthèse de mélanges artificiels comparables aux espèces naturelles .. 92
Chapitre V. — Étude morphologique des cristaux 104
Chapitre VI. — Le contexte géologique 116
Conclusions 120
Bibliographie 123

INTRODUCTION

On connaît dans la nature deux groupes de minéraux se présentant à l'état métamicte. L'un de ceux-ci comprend des silicates comme le zircon, l'allanite et la gadolinite dont la structure n'est très souvent que partiellement désordonnée et il n'est pas rare de trouver des individus entièrement épargnés par la métamictisation. Leur étude ne présente donc pas de difficulté particulière du point de vue minéralogique.

Un second groupe est celui constitué par la majeure partie des minéraux de niobium et de tantale. Leur désordre structural est presque toujours achevé.

Les premiers auteurs à s'y intéresser ne purent qu'étudier les formes extérieures de leurs cristaux et leur composition chimique, sans pouvoir d'ailleurs l'interpréter convenablement en raison de son extrême complexité.

C'est avec les progrès de la cristallochimie [illegible]

ERRATUM

Titre courant des planches :

Lire : MEMOIRES DU MUSEUM, série C, tome XIX, fascicule 2

au lieu de : MEMOIRES du MUSEUM, série D, tome IV, fascicule 1

Source : MNHN, Paris

F 26303

MÉMOIRES DU MUSÉUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE
Série C, Tome XIX, Fasc. 2

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES NIOBOTANTALATES MÉTAMICTES

par

Daniel FAUQUIER

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION 57
CHAPITRE PREMIER. — La composition chimique 59
CHAPITRE II. — Les altérations et les inhomogénéités 72
CHAPITRE III. — Étude radiocristallographique avant et après chauffage 83
CHAPITRE IV. — Synthèse de mélanges artificiels comparables aux espèces naturelles .. 92
CHAPITRE V. — Étude morphologique des cristaux 104
CHAPITRE VI. — Le contexte géologique 116
CONCLUSIONS 120
BIBLIOGRAPHIE 123

INTRODUCTION

On connaît dans la nature deux groupes de minéraux se présentant à l'état métamicte. L'un de ceux-ci comprend des silicates comme le zircon, l'allanite et la gadolinite dont la structure n'est très souvent que partiellement désordonnée et il n'est pas rare de trouver des individus entièrement épargnés par la métamictisation. Leur étude ne présente donc pas de difficulté particulière du point de vue minéralogique.

Un second groupe est celui constitué par la majeure partie des minéraux de niobium et de tantale. Leur désordre structural est presque toujours achevé.

Les premiers auteurs à s'y intéresser ne purent qu'étudier les formes extérieures de leurs cristaux et leur composition chimique, sans pouvoir d'ailleurs l'interpréter convenablement en raison de son extrême complexité.

C'est avec les progrès de la cristallochimie qu'on commença à clarifier cette dernière de façon rationnelle en admettant que tous les constituants les moins abondants sont des remplaçants isomorphiques des éléments principaux. Conjointement, les méthodes de diffraction des rayons X étant devenues d'application courante, on put entreprendre l'étude structurale des phases cristallines dont on provoque l'apparition au sein de ces minéraux quand on les chauffe. Il devint possible dans ces conditions de fonder un certain nombre d'hypothèses concernant la nature de leurs structures originelles et quelques auteurs cherchèrent à les vérifier expérimentalement en s'appuyant sur la synthèse de composés artificiels, chimiquement comparables aux espèces qu'ils cherchaient à identifier.

8 564011 0

Source : MNHN, Paris

Depuis cette époque remontant à une quarantaine d'années, un certain nombre de problèmes parmi ceux nombreux que pose l'étude des niobotantalates métamictes, s été élucidé.

Le travail que nous présentons s'inscrit dans cette démarche générale.

Cependant, il nous a paru plus fécond de ne pas séparer des espèces dont la métamictisation et la nature de leurs constituants ne sont pas les seuls caractères qui les unit. Il nous a également paru utile d'envisager l'étude de ces minéraux sous tous les aspects possibles, génétique, morphologique, chimique et radiocristallographique. Ce dernier appliqué aussi bien aux phases résultant de leur recristallisation, qu'aux composés synthétiques, auxquels on peut les identifier.

Les niobotantalstes métamictes comprennent un nombre important d'espèces différentes dont la plupart constituent un groupe à l'intérieur duquel on distingue encore des variétés reposant sur les proportions relatives de certains de leurs éléments caractéristiques. Il a donc nécessairement fallu faire un choix que nous avons fixé sur les cinq espèces les plus répandues, qui sont par voie de conséquence les mieux définies. Ce sont :

La fergusonite, pôle niobifère d'un groupe dont la formanite est le pôle tantalifère, et comprenant la risörite, variété riche en titane;

L'euxénite, dont le polycrase n'est que la variété plus riche en titane;

La samarskite, seule espèce de cette famille à comprendre le fer dans ses constituants essentiels;

Le pyrochlore, pôle niobifère d'un groupe dont le microlite est le pôle tantalifère. Ses variétés sont déterminées par l'augmentation des proportions relatives de l'uranium ou du titane;

La bétafite, dont le groupe comprend deux autres variétés : la blomstrandite riche en tantale et la samirésite sans calcium et pauvre en titane.

Notre travail comprend les divisions suivantes :

1. Etude de la composition chimique et discussion des formules simplifiées attribuées à ces minéraux;
2. Etude des altérations et de l'hétérogénéité interne des individus. En recherchant principalement la signification de l'eau qu'ils contiennent et l'importance de l'évolution de leur composition chimique;
3. Étude radiocristallographique des phases résultant de la recristallisation. Identification et signification;
4. Synthèse de composés artificiels comparables aux espèces. Identification et valeur représentative;
5. Étude morphologique des cristaux;
6. Étude succincte des conditions naturelles de formation. Leur importance significative;
7. Conclusions.

* * *

Source : MNHN, Paris

CHAPITRE PREMIER

LA COMPOSITION CHIMIQUE

La composition chimique fut avec les formes cristallines, la seule propriété des niobotantalates métamictes que les auteurs anciens privés du secours des rayons X, purent étudier avec profit.

La densité, soumise à l'influence de nombreux facteurs, comme le rapport Nb/Ta, l'état d'hydratation et de métamictisation, la nature et l'importance des divers remplacements, ne peut pas servir de base rationnelle à une étude, même limitée dans ses objectifs. En fait elle évolue entre les mêmes limites (4 à 6), quelle que soit l'espèce et on constate simplement son accroissement lorsque le phénomène « pyrognomique » a été provoqué. Seule la bétsfite, en raison probablement de son degré d'hydratation plus élevé, possède une densité moyenne un peu plus faible mais elle varie encore entre 4 et 5.

Sauf dans quelques circonstances favorables, les résultats de l'étude optique, aussi bien en lumière transmise que réfléchie, ne sont pas plus encouragesnts. Même après recristallisation, la dimension des cristallites formés est insuffisante pour qu'on puisse tirer parti de leur étude par cette méthode. D'autres propriétés, comme l'indice de réfraction sont d'un intérêt à peu près nul, puisqu'elles concernent des substances amorphes et souvent même hétérogènes.

L'analyse chimique fait apparaître un nombre élevé d'éléments constituants sans autre exemple dans la systématique minéralogique. De 15 à 20 selon les cas. Les auteurs anciens tentèrent de les équilibrer dans des formules stoechiométriques qui ne les convainquaient d'ailleurs pas eux-mêmes et ce ne fut qu'à l'aide des données de la cristallochimie qu'on put envisager de représenter de façon simple, ces compositions en apparence complexes.

Qualitstivement, les compositions des différentes espèces sont les mêmes. Elles comportent les éléments suivants : Nb et Ta, Ti, Y et terres-yttriques. Ce et terres ceriques, Fe, U, Th, Ca, Na, K, Mn, Sn, Pb, Zr, W, Al, Si, etc. On ne les distingue que quantitativement en se basant sur les éléments prépondérants. Ceux-ci sont : (Nb, Ta) et Y, 80 à 90 % des cations au totsl, pour la fergusonite, (Nb, Ta), Ti et Y, environ 85 % pour l'euxénite, (Nb, Ta) Y et Fe), 75 à 90 %, pour la samarskite, (Nb, Ta), Ca et Na, 70 à 90 % pour le pyrochlore et (Nb, Ta) Ti, U et Ca, 85 à 95 %, pour la bétafite. A part quelques-uns comme, Si et Al, par exemple considérés comme des impuretés, tous ces ions répondent aux conditions d'encombrement exigées pour qu'on puisse les séparer en deux groupes structuraux distincts dans lesquels ils pourront se remplacer mutuellement. Le cas du plomb est particulier. Son rayon ionique devrait le faire écarter mais l'habitude a été prise de le considérer entièrement radiogénique et assimilable comme tel à l'uranium et au thorium. Il n'est d'ailleurs que rarement présent et toujours en très faibles proportions.

Les éléments se présentant à l'état oxydé, la formule générale des divers niobotantalates métamictes s'écrit :

$$A_mB_nO_x$$

dans laquelle:

A = terres-yttriques et ériques, U, Th, Pb, Fe^{2+}, Mn, Ca, Na, K et Zr; rayons ioniques : 0,83 à 1,06 Å (sauf K = 1,33);

B = Nb, Ta, Ti, Sn, Fe^{3+} et Mg; rayons ioniques : 0,64 à 0,78 Å.

Nous adopterons cette répartition dans les esleuls qui vont suivre.

BIBL. DU MUSEUM D'HIST.

Source : MNHN, Paris

Les indices m, n et x prennent des valeurs fixes, particulières à chaque espèce, de sorte que si on exprime les résultats de l'analyse pondérale, en proportion élémentaires, on devrait faire apparaître un rapport $B/A = n/m$, caractéristique. C'est ce que nous avons voulu vérifier en abordant cette étude.

L'avantage de ce procédé, est qu'il permet de ne pas tenir compte du rôle joué par les oxygènes, précisément difficile à définir dans ces minéraux. L'eau également dont on ne sait, on le verra plus loin, si elle joue un rôle structural, se trouve ainsi écartée. Pondéralement elle peut aller jusqu'à 12 % mais il n'est pas rare toutefois de rencontrer des échantillons n'en comportant pas. La bétafite et le pyrochlore sont en général ceux qui en contiennent le plus. Ce dernier possèda également du fluor.

On a rassemblé pour chaque espèce le plus grand nombre possibles d'analyses publiées. La plupart d'entre-elles se trouvent d'ailleurs dans l'édition de 1958 du « System of Mineralogy » de Dana. Quelques-unes, non publiées ont été effectuées sur des échantillons de la collection du Muséum.

L'interprétation de ces analyses pose deux problèmes découlant pour una première part de l'incertitude concernant l'état d'oxydation réel du fer dans le minéral. Fe^{2+} devant normalement occuper les site A at Fe^{3+}, les sites B. Les conséquences de cette incertitude pour la samarskite qui en contient beqeucoup sont particulièrement importantes. Chaque fois qu'en apparaîtra la nécessité, nous discuterons donc l'influence de la place du fer dans la structure. D'autre part, la séparation des terres-yttriques n'est que rarement effectuée dans les analyses. C'est là une source d'erreur non négligeable pour les fergusonites et les euxénites dont elles aont des constituants importants. On sait en effet que le poids atomique de l'yttrium est sensiblement moitié de celui de l'erbium. On expliquera donc là aussi les approximations qu'on aura dû introduire dans les calculs.

I-1. Les espèces à composition invariable

La fergusonite (quadratique).

Sa composition est du type ABO_4 (F. Machatachki, 1929). Son identité avec les corps de synthèse $YNbO_4$ et $YTaO_4$ a été démontrée par T.F.W. Barth (1926). Le rapport recherché B/A est done égal à 1. Précisons que d'una manière générale on comprend soua le nom de l'espèce, toutes les variétés reconnues comma telles et notamment celles reposant aur les proportions relatives de niobium et da tantale, comme le pyrochlore et le microlite ou la fergusonite et la formanite, respectivement pôles niobifères et tantalifères de leur groupe. On a réuni les 10 analyses suivantes :

1. *Fergusonite* : Baringer Hill, Texas, U.S.A. Hidden et Mackintosh (1889);
2. *Sipylite* : Amberst county, Virginia, U.S.A. Mallet (1877);
3. *Bragite* : Arendal, Norvège. Rammelsberg (1871);
4. *Risörite* : Rieör, Norvège. Hauser (1908);
5. *Fergusonite* : Monts Ilmen, Oural, U.R.S.S. Chernik (1921);
6. *Fergusonite* : Rade, Norvège. Blomstrand (1908);
7. *Fergusonite* : Ambatofotsikely, Madagascar. Pisani (1915);
8. *Yttrotantalite* : (probablement fergusonite), Ytterby, Suède. Chernik (1921);
9. *Formanite* : Australie Occidantale. Simpson (1909);
10. *Fergusonite* : Rakwana, Ceylan. Prior (1893).

Les résultats sont raportés dans le tableau I-1. Les terres rares ont été dosées séparément dans les analyses 3 et 8 (l'analyse 2, constitua un cas particulier dont nous reparlerons plus loin). Pour ces deux analyses les rapports B/A sont respectivement 0,97 et 0,98. Le résultat escompté est donc parfaitement obtenu. D'autre part on constate que le rapport Y/Er est environ 3 dans l'analyse 3 et environ 5 dans l'analyse 8. En lui supposant la valeur intermédiaire $Y/Er = 4$ dans les analyses dont les terres yttriques ont été dosées globalement ou trouve des rapports dont le plus éloigné da la valaur théorique est celui de l'analyse 7 avec $Nb/Y = 1,14$.

Les terres cériques pour leur part n'ont été intégralement séparées que dans les anslyses 2 et 3 et si l'on s'en tient à ce qu'elles nous apprennent sur ce point, Ce, La et Dy entrent en proportions à peu près quelconques. On a done appliqué aux autres analyses un coefficient

Source : MNHN, Paris

moyen traduisant des proportions identiques pour ces trois éléments. L'erreur ainsi introduite est négligeable en raison des faibles proportions de terres cériques contenues dans les fergusonites et les écarts enregistrés, dans des limites encore très satisfaisantes, peuvent être imputés à l'incertitude concernant le rapport Y/Er réel.

L'analyse 2 est celle d'une sipylite, variété d'ailleurs mise en doute dans laquelle l'erbium serait plus abondant que l'yttrium. En supposant que la totslité des terres yttriques soit constituées d'yttrium on obtient le rapport Nb/Y = 1,02, ce qui confirme le point de vue tendant à supprimer cette variété dont l'existence repose probablement sur une erreur opératoire.

Le fer divalent a été finalement écarté, encore que les proportions de fer total soient trop faibles dans les fergusonites pour qu'on puisse accorder de l'importsnce à ce choix. En tenir compte aurait amélioré deux résultats et altéré deux autres d'à peu près autant.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nb.....	45,39	49,08	46,16	37,48	47,50	43,26	39,50	31,31	2,67	46,20
Ta.....	–	1,27	1,30	2,50	3,10	4,14	11,63	18,10	41,39	3,10
Ti.....	–	–	–	10,33	–	–	0,50	–	4,52	–
Sn.....	–	0,08	0,78	0,01	tr.	0,95	0,26	–	–	–
Mg.....	–	0,17	0,98	–	0,16	0,18	–	–	–	–
Fe^{3+}....	6,63	–	–	2,06	–	–	1,36	–	–	0,88
TOTAL.	52,02	50,60	49,22	52,38	50,76	48,53	53,25	49,41	48,58	50,18
Y.....	35,82	34,60	28,42	40,44	39,58	41,51	33,65	32,02	33,55	42,23
Er.....		–	10,34					6,40	7,21	
Ce.....	–	1,16	2,87	2,28	3,18	0,64	3,50	–	0,90	–
La.....	–	3,37	–			1,89		–		–
Dy.....	–	3,05	–					–		–
U.....	3,60	–	4,28	0,05	1,56	2,53	1,18	1,17	0,68	2,64
Th.....	0,44	–	–	tr.	–	1,39	2,78	–	0,64	
Pb.....	1,23	–	–	0,12	–	–	–	–	–	–
Ca.....	6,89	6,50	4,87	4,73	4,68	3,21	5,64	11,00	6,41	4,95
Mn.....	–	tr.	–	–	0,24	0,30	–	–	2,03	–
Na.....	–	0,72	–	–	–	–	–	–	–	–
TOTAL.	47,98	49,40	50,78	47,62	49,24	51,47	46,75	50,59	51,42	49,82
Nb/Y	1,08	1,02	0,97	1,10	1,03	0,94	1,14	0,98	0,94	1,01

TABLEAU I-1. — Composition élémentaire des fergusonites (at. %).

La composition des fergusonites s'équilibre donc convenablement en faisant simplement la somme des ions remplacés et remplaçants. On constate toutefois que l'électroneutralité des ensembles est impossible à obtenir quelle que soit la méthode envisagée :

Les ions remplacés sont ici d'une part la somme niobium-tantale (pentavalents) et la somme yttrium-terres rares (trivalents) d'autre part. On remarque alors, qu'à part U, Th (et Pb), les ions remplaçants ont tous des valences inférieures à celles des ions auxquels ils se substituent. Leur compensation aurait pu s'envisager à l'aide de sites structuraux additionnels mais les calculs que nous avons faits dans le but de vérifier cette hypothèse ont montré qu'elle ne pouvait pas être retenue. Par ailleurs il est clair en consultsnt le tableau I-1, qu'il n'existe pas de compensations simultanées entre les sites A et B.

Source . MNHN, Paris

L'euxénite (orthorhombique).

On lui donne la forme AB_2O_6. R.J. Arnott (1950) qui s'en tient à cette expression la confirme à l'aide de l'analyse 4 (cf. liste suivante et tableau I-2), pour laquelle il trouve 4,156 atomes de type A par maille, 7,496 de type B et 22,715 oxygènes, soit à peu près $A_4B_8O_{24}$ avec quatre molécules AB_2O_6 par maille. La réunion des oxydes d'yttrium et de niobium en proportions répondant à cette composition devrait cependant donner $Y_4Nb_8O_{13}$ soit un demi-oxygène en plus de la formule admise, ou deux par maille. Nous reviendrons ultérieurement sur ce point, ici le rapport Nb/Y est égal à 2.

Quinze analyses ont été réunies :

1. *Lyndochite* : Lyndoch Township Ontario, Canada. — Ellsworth (1927);
2. *Tanteuxénite* : Australie Occidentale. — Simpson (1928);
3. *Tanteuxénite* : Australie Occidentale. — Murray (1928);
4. *Euxénite* : Sabine Township, Ontario, Canada. — Ellsworth (1928);
5. *Euxénite* : Arendal, Norvège. — Blomstrand (1906);
6. *Euxénite* : Maberly, Ontario, Canada. — Ellsworth (1927);
7. *Euxénite* : Hitterö, Norvège. — Hauser (1909);
8. *Polycrase* : Maberly, Ontario, Canada. — Miller (1917);
9. *Polycrase* : Henderson County, Caroline du Nord, U.S.A. — Mackintosh (1891);
10. *Polycrase* : Australie Occidentale. — Simpson (1909).
11. *Euxénite* : Ambolotora, Madagascar. — Pisani (1922);
12. *Euxénite* : Samiresy, Madagascar. — Pisani (1922);
13. *Euxénite* : Sama, Madagascar. — Pisani (1922);
14. *Euxénite* : Eitland, Norvège. — Rammelsberg (1871);
15. *Polycrase* : Hitterö, Norvège. — Rammelsberg (1871).

Les résultats sont portés dans le tableau I-2. Seules les analyses 5 et 10 sont complètes. Les rapports Nb/Y sont respectivement 2,06 et 2,11. Dans la première le rapport Y/Er est environ 2 et environ 3 dans la seconde. On a appliqué aux autres analyses, pour calculer les terres-yttriques non séparées, un rapport moyen Y/Er = 2,5. Pour les terres cériques peu abondantes on a supposé comme dans la fergusonite, Ce : La : Dy = 1 : 1 : 1.

On a finalement pris le parti de ne pas tenir compte du sodium que ses dimensions ioniques permettent cependant de rapporter à l'yttrium. Il entre dans la composition des échantillons 4, 5 et 14, dont les rapports Nb/Y = 2,00, 2,06 et 2,07, deviennent respectivement 1,96, 2,01 et 1,82, en le prenant en considération. Le seul rapport se trouvant ainsi amélioré est justement celui concernant l'analyse 5 ne comportant pas d'autre cause d'erreurs puisque les terres rares y ont été dosées séparément. Dans la fergusonite, une seule analyse (2) en contenait, d'ailleurs fort peu.

Le fer divalent, écarté dans nos calculs, apparaît en quantités non négligeables dans les analyses 1, 5, 7, 8, 9, 11, 12, 14 et 15. Sa réunion à l'yttrium a pour effet d'altérer légèrement quelques résultats.

Cependant, on peut dire que, compte tenu des simplifications nécessairement introduites dans nos calculs, les fergusonites et les euxénites ont une composition probablement constante. La question de l'oxygène restant de toute façon à éclaircir.

Il n'en va pas de même pour les espèces, samarskite, pyrochlore et bétafite.

I-2. Les espèces à composition variable

La samarskite (orthorhombique) nous l'avons dit, peut se définir comme un composé de niobium, yttrium et fer, le pyrochlore (cubique), comme un composé de niobium, calcium et sodium et la bétafite (cubique), un composé de niobium, titane, uranium et calcium.

Si on applique à ces minéraux la méthode déjà utilisée pour calculer le rapport B/A de la fergusonite et de l'euxénite, on obtient :

Pour *la samarskite* (10 analyses), B/A compris entre 0,89 et 2,57, compris entre 0,76 et 1,61, soit un regroupement important, lorsqu'il est intégralement placé en A;

Pour *le pyrochlore* (17 analyses), B/A compris entre 0,74 et 1,85 avec Fe intégralement en A;

Source : MNHN, Paris

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Nb.....	37,54	4,35	15,63	26,51	26,03	21,31	27,30	12,35	19,26	4,21	33,94	29,13	31,96	33,48	21,42
Ta.....	2,10	32,40	14,12	1,48	0,71	2,97	0,58	8,11	–	13,47	–	–	–	–	1,14
Ti.....	24,70	26,82	35,84	35,39	40,22	38,62	38,26	44,69	48,19	49,03	31,99	38,21	35,34	33,41	43,60
Sn.....	0,10	0,14	0,40	0,06	0,15	0,11	0,09	–	–	–	–	–	–	–	–
Mg.....	0,39	–	–	0,09	0,19	0,21	0,25	0,39	–	1,12	–	0,82	–	–	–
Fe^{3+}.....	1,99	2,24	2,61	3,18	–	3,33	–	4,24	–	–	–	–	–	1,64	–
TOTAL...	66,82	65,95	68,60	66,71	67,30	66,55	66,48	69,78	67,45	67,83	65,93	68,16	67,30	68,53	66,16
Y.....	15,91	19,16	16,13	21,69	15,66	22,29	24,79	23,96	26,23	16,37	17,83	17,06	18,04	21,16	28,71
Er.....					8,00					6,25					
Ce.....	3,07	6,40	7,79	0,32	1,61	0,63	1,80	0,46	–	1,43	1,91	1,70	0,29	2,73	2,04
La.....			0,11						–	1,29			1,17		
Dy.....									–						
U.....	0,31	1,76	1,97	4,01	2,70	3,96	2,61	4,82	6,32	3,01	8,13	7,19	1,32	5,98	3,09
Th.....	2,25	tr.	1,47	1,84	1,69	1,23	2,18	0,66	–	0,86	0,78	1,41	1,68	–	–
Pb.....	0,20	tr.	1,05	0,74	0,35	0,55	0,24	0,12	–	–	–	–	–	–	–
Ca.....	10,44	5,99	2,35	4,21	2,42	4,46	1,90	0,20	–	2,34	5,42	4,48	8,56	3,24	–
Mn.....	1,00	0,74	0,53	0,48	0,27	0,33	–	tr.	–	0,62	–	–	–	–	–
TOTAL...	33,18	34,05	31,40	33,29	32,70	33,45	33,52	30,22	32,55	32,17	34,07	31,84	31,06	33,11	33,84
Nb/*Y* =...	2,01	1,94	2,18	2,00	2,06	1,99	1,98	2,31	2,07	2,11	1,94	2,14	2,17	2,07	1,96

TABLEAU I-2. — Composition élémentaire des euxénites (at. %).

Source : MNHN, Paris

Pour *la bétafite* (15 analyses), B/A compris entre 1,36 et 3,33, avec Fe intégralement en A.

Ces deux dernières espèces ne contenant que peu de fer, son partage entre les sites A et B en fonction des résultats de l'analyse, n'affecte pas sensiblement les rapports mentionnés.

F. Maschatschki (1932) avait déjà remarqué que la composition des différentes variétés de pyrochlore n'est pas constante. Par ailleurs, on constate qu'en raison de leur étalement, les rapporta B/A du pyrochlore et de la bétafite se recoupent entre 1,36 et 1,85 et s'étendent sans solution de continuité de 0,74 à 3,33.

Ce fait étant mis en parallèle avec la parenté structurale unissant ces deux espèces, toutes deux de faciès cubique, on peut momentanément faire abstraction des différences quantitatives de composition les distinguant, pour ne retenir que leur identité qualitative, identité propre d'ailleurs, on l'a dit, à tous les niobotantalates métamictes, et les confondre en une même série, basée alors sur l'existence de lacunes réticulaires dont le nombre augmenterait, à mesure qu'on progresse vers les rapports les plus élevés.

C'est ce point de vue que soutient D.D. Hogarth (1961) dans un travail dont nous avons extrait la figure I-1. On y trouve reportées les compositions élémentaires de 63 pyrochlores et

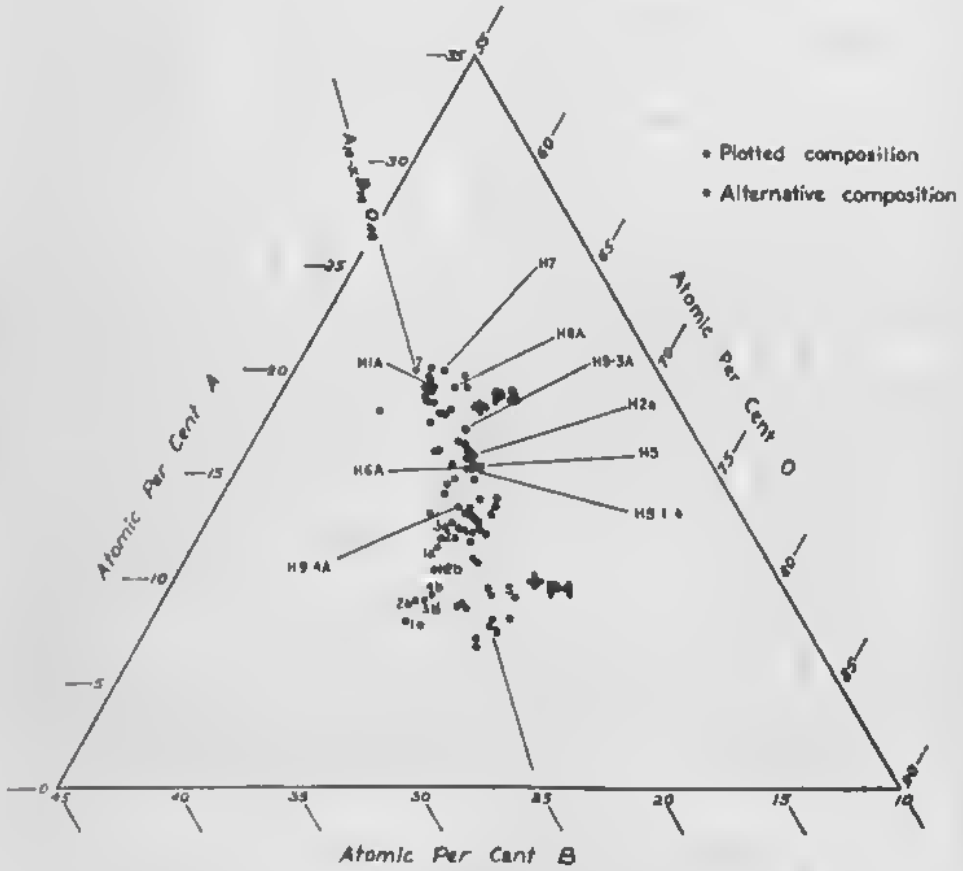


Fig. I-1. — D'après D.-D. Hogarth.

bétafites canadiens. Les différents constituants métalliques sont à peu de choses près groupés selon les règles que nous avons adoptées. Seul le mode de calcul des oxygènes n'a pas été entièrement clarifié. Utilisant l'hypothèse de H.R. Gaertner (1930) concernant le pyrochlore théorique, 8 ($A_2B_2O_6F$), l'auteur fixe dans son diagramme, le point 7 correspondant à $A_{16}B_{16}O_{48}$ et le point 8 correspondant à $A_{5,33}A_{16}O_{48}$, reliés par la droite définissant le domaine de la formule générale $A_{16-x}B_{16}O_{48}$. Dans cette figure nous avons ajouté les points P1 et P2 correspondant respectivement à la composition UNb_2O_7 (cf. chap. IV de ce travail, niobates d'uranium chauffés à 1 600°) d'un corps hypothétique de type pyrochlore, et $Ca_2Nb_2O_7$

Source : MNHN, Paris

également de type pyrochlore dont la synthèse a été réalisée par A. Byström (1945). D'autre part nous avons construit un autre diagramme sur le modèle fourni par Hogarth, dans lequel ont été reportées les compositions des 17 pyrochlores et des 15 bétafites (principalement malgaches) dont nous avons mentionné les rapports B/A. On y a également inscrit les points 7 et 8 de Hogarth et nos points P1 et P2 (fig. I-2). On voit que la disposition de nos analyses s'accorde bien avec celles de Hogarth.

En fait on peut même dire que cette répartition générale se situe entre les points 7, 8, P1 et P2. La série peut alors se concevoir comme essentiellement basée sur le remplacement progressif mutuel entre Ca^{2+} et U^{4+}, entre les points P1 = UNb_3O_9 et P2 = $Ca_2Nb_2O_7$ ou entre points les 8 ∼ AB_2O_6 et 7 = $A_2B_2O_6$. La variation progressive du rapport U/Ca, des valeurs les plus élevées pour les analyses les plus proches des points P1 ou 8, aux valeurs les plus faibles pour celles voisines des points P2 ou 7, qui devrait s'ensuivre, ne se vérifie en fait que très grossièrement. Cependant une allure générale dans ce sens est incontestable. La zone centrale de la figure I-2, où se confondent les minéraux dénommés « bétafite » et ceux dénommés « pyrochlore » est celle comportant le plus grand nombre d'analyses possèdant un rapport U/Ca, intermédiaire. C'est autrement dit la zone où se rencontrent les pyrochlores riches en uranium et les bétafites riches en calcium. Mais rien n'autorise à ne tenir compte que de ces deux seuls éléments. Cette zone est également celle où se rencontrent les analyses possédant un rapport (Nb + Ta)/Ti, intermédiaire, autrement dit les pyrochlores les plus riches en titane et les bétafites les plus pauvres en cet élément. De sorte que s'il existe effectivement une série basée sur l'existence de lacunes elle est considérablement compliquée par le jeu du sodium dans les pyrochlores et par celui du titane dans les bétafites.

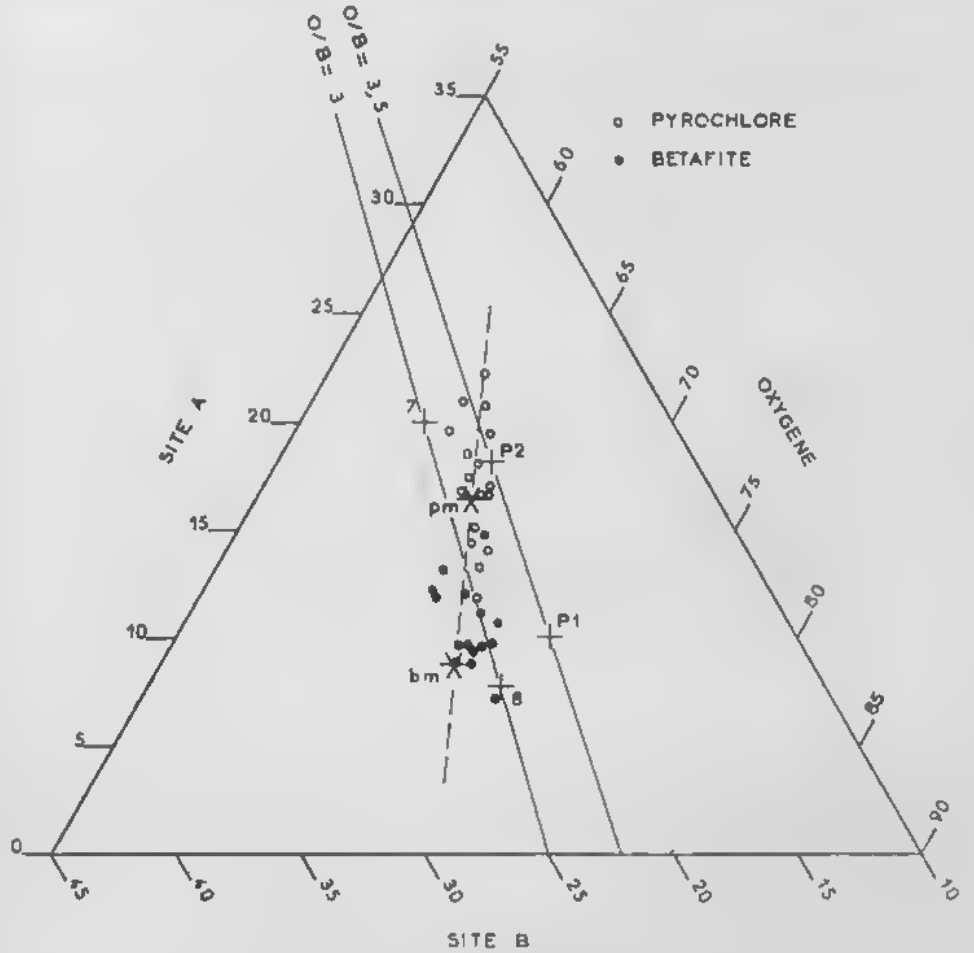


FIG. I-2. — Pyrochlores et betafites (atomes pour cent).

Source : MNHN, Paris

Nous discuterons plus loin à propos de la samarskite notre opinion sur la signification, certaine mais limitée, de ces diagrammes dans le cas des niobotantalates métamictes. Ils font surtout ressortir des relations numériques sans considérer suffisamment le point de vue qualitatif cependant susceptible d'entraîner à lui seul des modifications d'ordre structural alors qu'à cet égard l'identité entre pyrochlore et bétafite n'est pas établie. Ils impliquent en outre le point de vue, contraire à l'observation comme nous le verrons plus loin, que les substances étudiées sont homogènes et à peu près inaltérées.

I-3. Étude comparée des compositions

Nous tenterons ultérieurement (chap. II) d'approfondir le rôle de l'eau renfermée par les niobotantalates métamictes pour conclure qu'il est préférable de la supposer absente dans la structure originelle. Nous n'en tiendrons donc pas compte dans les calculs qui vont suivre.

Ce problème avait déjà retenu l'attention de nombreux auteurs et plus récemment celle de Hogarth (*op. cit*) qui a dû renoncer à l'éclaircir.

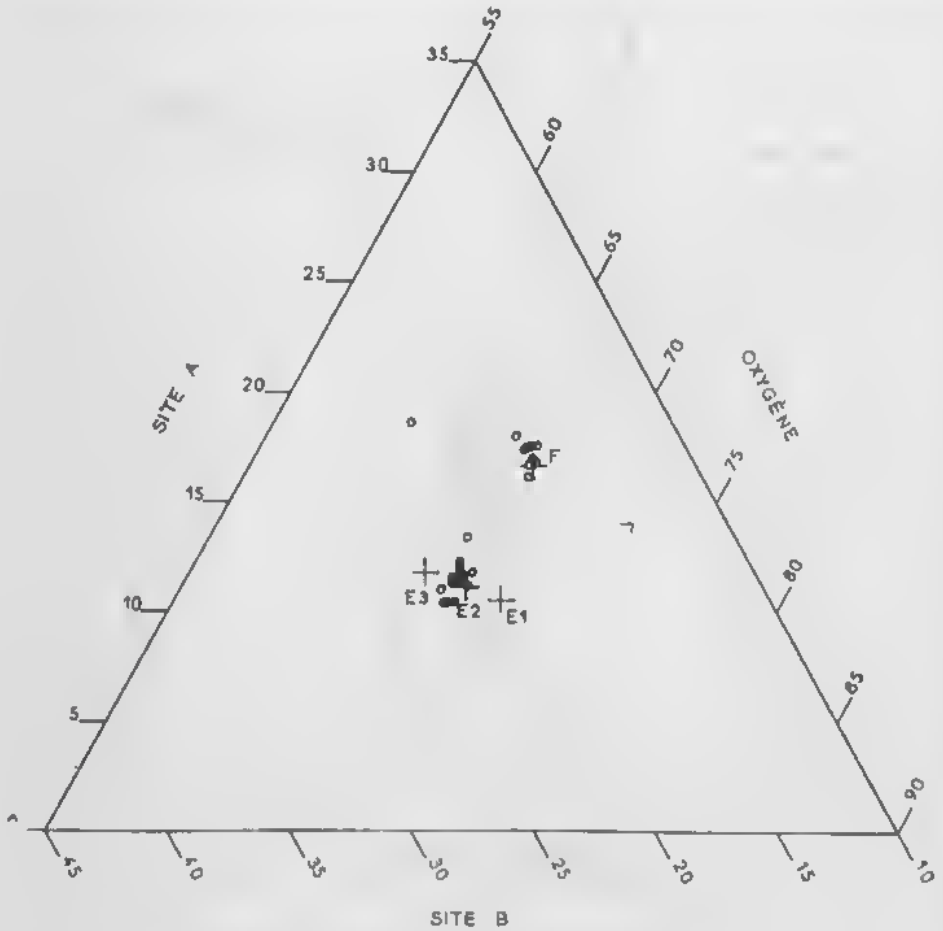


FIG. I-3. — Fergusonites et euxénites (atomes pour cent).

Dans ces conditions l'état d'oxydation des échantillons est établi sur la base des valences des divers éléments dosés dans l'analyse. Certains parmi ceux-ci en présentent plusieurs, tels l'uranium, le fer et aussi le niobium qu'il n'est peut-être pas permis de considérer toujours pentavalent, notamment dans le cas de l'euxénite et de la bétafite où il est remplacé par des proportions de Ti^{4+}, très souvent supérieures aux siennes (cf. tableau I-2 pour l'euxénite).

Source : MNHN, Paris

Nous lui accorderons cependant toujours la forme Nb^{4+}. L'uranium, plus souvent dosé en UO_2, l'est parfois en U_3O_8, UO_3 et même UO. On a adopté la valence 4 comme le fait Arnott dans le travail cité plus haut. Enfin la valence du fer sera précisée dans chaque cas.

Les compositions des différentes espèces dont nous avons déjà présenté les rapports B/A ont été inscrites dans des diagrammes triangulaires. Pyrochlores et bétafites dans la figure I-2 déjà mentionnée, fergusonites et euxénites, dans la figuse I-3. Dans cette dernièrs on a porté les repères suivants :

(Fergusonite) : $F = Y_2O_3 + Nb_2O_5 = ABO_4$.

(Euxénite) :
$E1 = Y_2O_3 + 2Nb_2O_5 = A_2B_4O_{13}$.
$E2 = AB_2O_5$.
$E3 = Y_2O_3 + 4(Nb,Ti)O_2 = A_2B_4O_{11}$.

Les points F et E2 ont également été reportés dans la figure I-4, consacrée à la samarskite.

Le remplacement des ions caractéristiques par des ions moins électropositifs a bien entendu pour effet de déplacer les substances vers les pourcentages d'oxygène plus faibles que celui du point théorique. Ce caractère est moins accentué dans la fergusonite qui est l'espèce

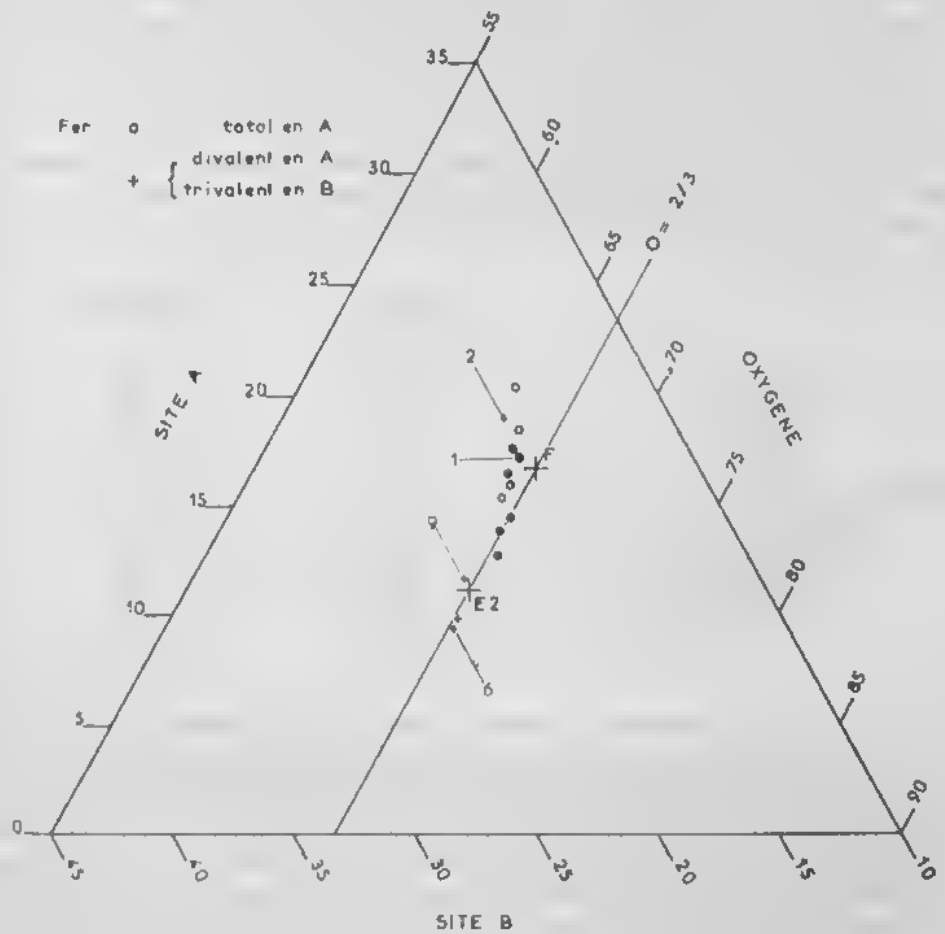


FIG. I-4. — Samarskites (atomes pour cent).

chimiquement la plus pure. L'euxénite considérée comme un composé de niobium et d'yttrium de rapport B/A = 2 devrait se situer autour du point E1. En fait les proportions importantes de titsne qu'ells contient la rapprocbent du point E2, proposé par Arnott, mais toujours vers les étsts d'oxydation légèremsnt plus faibles. Accorder la valence 4 au niobium les situerait prés du point E3.

Nous avons mentionné plus haut le point de vue de Hogarth (*op. cit*) proposant l'existence d'une série entre pyrochlore et bétafite basée sur la présence de lacunes dans les sites A.

Source : MNHN, Paris

Cette hypothèse repose sur la disposition des diverses analyses le long de deux directions privilégiées voisines, correspondant chacune à des rapports O/B, constants et respectivement égaux à 3 (points 7 à 8) et 7/2 (points P1 e P2). On ne saurait définir l'appartenance de la série à l'une plutôt qu'à l'autre de ces deux directions puisqu'on ne peut pour le moment préciser l'état d'oxydation.

Considérons la figure I-1 (Hogarth) et notre figure I-2. La première contient 63 analyses et la seconde 32, soit la moitié. Nous avons dit que leur superposition était satisfaisante. On voit qu'elle n'est cependant pas totale. Quelques petites différences de conception sur la répartition de certains ions, notamment Fe, entre les sites A et B, ne sont pas à notre avis déterminantes. On constate dans la figure I-1, une dispersion latérale des points encore plus importante que dans la figure I-2 où elle est déjà certaine et susceptible par là de masquer l'orientation réelle de l'étalement. On verra plus loin que la samarskite constituant une série d'un autre genre, est beaucoup plus étroitement délimitée le long de sa direction d'alignement. Ces minéraux sont donc bien, comme on le sait d'ailleurs, sujets à des altérations pouvant engendrer des confusions. D'autre part, si on recherche sans base préalable la direction effective d'alignement des points dans la figure I-2, on voit qu'on doit en fait leur accorder une orientation subverticale correspondant dans cette région du diagramme à des proportions A/B/O, quelconques. Orientation matérialisée par la ligne discontinue passant par les points *pm* et *bm*, représentant respectivement la composition moyenne des pyrochlores et des bétafites. Ceci revient à dire qu'il est impossible avec ce mode de calcul des oxygènes de placer ces deux espèces sur une droite correspondant à un rapport O/B constant, condition nécessaire à l'existence d'une série reposant sur l'apparition de lacunes dans les sites A.

Le tableau suivant relatif aux compositions moyennes des bétafites et des pyrochlores étudiés montre bien que les premières sont des niobotitanates d'uranium et calcium alors que les secondes sont des niobates de calcium et de sodium:

	Bétafite	Pyrochlore
Éléments de type A :		
ions 4^+ (U)	11,29	3,42
3^+ (Y)	2,38	3,34
2^+ (Ca)	11,90	27,17
1^+ (Na)	0,79	11,18
Eléments de type B :		
ions 5^+ (Nb)	37,05	46,20
4^+ (Ti)	30,81	5,27
3^+ (Fe)	5,41	2,75
2^+ (Mg)	0,37	0,67
	100,00	100,00

On voit que les proportions importantes de titane, moins électropositif que le niobium qu'il remplace, contenues dans les bétafites, ne permettent pas de placer ces dernières sur la droite O/B = 7/2, définies par les points P1 = UNb_3O_7 et P2 = $Ca_2Nb_2O_7$, alors que la composition des pyrochlores les rapproche au contraire de ce dernier point, puisque le remplacement du calcium par le sodium moins électropositif est pratiquement compensé par la présence d'uranium et d'yttrium qui le sont davantage. On a dans ce cas, 10, 18 charges supplémentaires pour 11, 18 manquantes. En outre les sites B ne comportent que 16 % à peine d'ions moins électropositifs que le niobium, alors que ceux-ci sont pratiquement 50 % dans la bétafite.

Les samarskites (fig. I-4) s'alignent incontestablement le long de la droite correspondant à une proportion constante d'oxygène, égale aux deux tiers de la composition totale et passant déjà par les points E2 et F, représentant l'euxénite et la fergusonite typiques. La mise en totalité du fer en position A ne modifie pas vraiment cette orientation cependant plus parfaite lorsqu'il est partagé.

Par ailleurs, il est intéressant de constater que le point *bm*, représentant la bétafite moyenne, se situe exactement sur cette même droite, O = 2/3, dans sa partie inférieure. En effet, on constate en consultant le tableau de la page suivante que cette dernière répond étroitement à la composition AB_3O_9.

Source : MNHN, Paris

On a reporté dans la figure I-5, l'empreinte des zones occupées par la fergusonite (F), la samarskite (S), l'euxénite (E2) et la bétafite (B). La dispersion des points représentatifs de cette dernière constitue malheureusement une source permanente d'imprécision mais on doit faire remarquer la coïncidence du point moyen (*bm*) avec la droite O = 2/3, venant renforcer l'impression d'unité se dégageant déjà de la composition des samarskites des euxénites et des fergusonites.

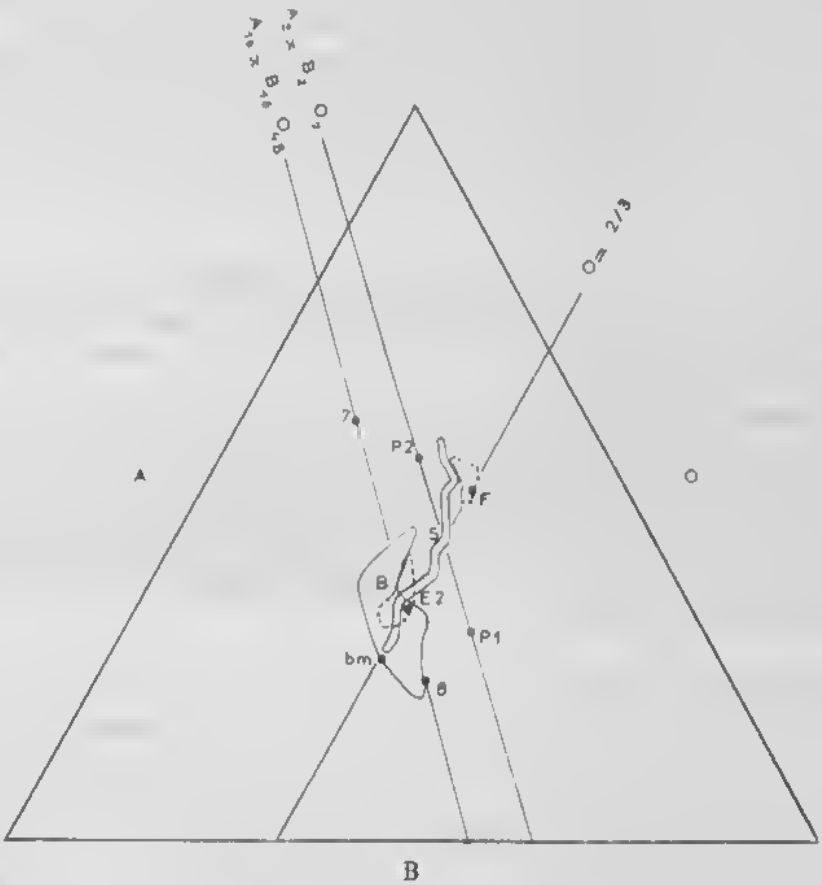


FIG. I-5.

Composition moyenne des bétafites :

	Type A, at. %	Type B, at. %	Oxygène %
Ion 4 + (U)	3,75		7,50
3 + (Y)	0,79		1,19
2 + (Ca)	3,95		3,95
1 + (Na)	0,26		0,13
5 + (Nb)		12,30	30,75
4 + (Ti)		10,23	20,46
3 + (Fe)		1,80	2,70
2 + (Mg)		0,12	0,12
	8,75	24,45	66,80
AB_3O_8	8,33	25,00	66,67

Source : MNHN, Paris

Cette unité est caractéristique des solutions solides entre deux composés dont les proportions d'oxygène sont identiques.

Un exemple connu de ce genre est celui résultant du mélange de $Li_2Fe_2O_4$ avec Li_2TiO_3 donnés tous deux comme étant de type NaCl mais auxquels des travaux récents attribuent également des structures différentes. Le premier corps pouvant être quadratique avec $a_0 = 4{,}057$ et $c_0 = 8{,}759$ Å (F. Barblan, 1944) et le second, monoclinique avec $a_0 = 9{,}68$, $b_0 = 8{,}76$, $c_0 = 5{,}05$ Å, $\beta = 100°$ (Long. 1954). Dans cette série de formule $Li_{4-x}Fe_{3x}Ti_{2-2x}O_6$ seules les proportions d'oxygène, égales à 50 %, sont constantes.

Ce peut être le cas de la samarskite, essentiellement niobotantalate de fer divalent et d'yttrium, si on la considère comme le résultat d'un mélange en proportions variables, du composé $YNbO_4$, correspondant au point F (fergusonite) avec le composé $Fe\,Nb_2O_6$, semblable à la columbite et coïncidant avec le point E2 (euxénite). La formule générale serait alors la même que celle de la série à laquelle nous nous référons avec un nombre double d'oxygènes : $Nb_{4-x}Y_{3x}Fe_{2-2x}O_{12}$. Le rapport des ions B (Nb) aux ions A(Y + Fe^{++}) variant entre 1 et 2.

Toutefois la complexité de la composition des niobotantalates métamictes, particulièrement accusée dans le cas de la samarskite, ne permet de faire état que de relations purement arithmétiques. En outre, on voit en se reportant au tableau 1-4 que la série se prolonge sensiblement au-delà d'un des termes fixés. En effet les rapports B/A s'étendent de 0,89 (analyse 2) à 2,57 (analyse 6).

Le tableau de la page suivante donne la composition ramenée à cent, des deux samarskites pouvant être regardées comme des pôles de la série proposée (analyse 1 proche du point F et analyse 9 proche du point E2). Le rapport des ions trivalents (Y) aux ions divalents (Fe), bien que compliqué par l'existence d'ions de remplacement trétravalents (U, Th, etc.) en quantités non négligeables, n'apparaît pas tel qu'il devrait être dans chaque cas, c'est-à-dire tendant vers l'infini pour l'analyse 1 et vers 0 pour l'analyse 9. On a déjà vu que la variation progressive du rapport U/Ca dans la série hypothétique bétafite-pyrochlore, n'est pas non plus vraiment mise en évidence.

Samarskite	Analyse 9			Analyse 1		
	A %	B %	O %	A %	B %	O %
ions 2^+ (Fe)	4,70		4,70	8,01		8,01
3^+ (Y)	2,67		4,00	7,08		10,63
4^+ (U)	4,19		8,38	2,06		4,12
5^+ (Nb)		15,72	39,30		17,14	42,86
4^+ (Ti)		0,26	0,51		0,03	0,06
3^+ (Fe)		6,23	9,34		–	–
	11,56	22,21	66,23	17,15	17,17	65,68
$FeNb_2O_6$	11,11	22,22	66,67			
$YNbO_4$				16,67	16,67	66,67

D'une manière générale, l'interprétation correcte de la composition chimique des minéraux que nous étudions, est malaisée. Cela tient tout d'abord au fait que le nombre d'ionsde types différenta qu'ils renferment est important, mais également à l'existence certaine d'altérations dont nous étudierons l'importance dans le chapitre suivant (II).

Source : MNHN, Paris

Quoi qu'il en soit, l'hypothèse consistant à retenir une unité de composition entre la bétafite, l'euxénite, la asmarskite et la fergusonite, conduit à mettre à part le pyrochlore et ses variétés.

Ceux-ci, essentiellement niobotantalates alcalins et alcalino-terreux, sont incontestablement particularisés par le rôle prépondérant du calcium dans leur milieu de formation, aussi bien dans la nature qu'au cours de la synthèse en laboratoire. Ce rôle, que nous examinerons le moment venu, renforce le point de vue tendant à les distinguer de la bétafite. Ils constituent très probablement la série basée sur l'existence de lacunes dans les sites A mais dont l'extension à la bétafite n'est pas démontrée. La situation de cette dernière au point de rencontre des deux directions O/B = 3, ($A_{16-x}B_{16}O_{48}$) et O = 2/3, peut conduire à lui attribuer une constitution différente.

Source : MNHN, Paris

CHAPITRE II

LES ALTÉRATIONS ET LES INHOMOGÉNÉITES

Elles atteignent de façon variable, pratiquement tous les spécimens de niobotantalates métamictes rencontrés et se manifestent d'abord par une croûte revêtant, presque toujours en totalité, le cristal. Cette croûte, d'aspect rugueux, d'une couleur allant des bruns jaunâtres aux bruns rougeâtres également clairs et d'une épaisseur pouvant atteindre quelques dixièmes de millimètre, constitue même un de leurs caractères extérieurs essentiels. Seuls, les petits cristaux de pyrochlore formés dans les carbonatites en sont généralement dépourvus.

Dans les meilleurs cas, les cristaux, une fois fragmentés, sont d'une belle couleur homogène brun sombre, parfois presque noire, avec un éclat prononcé. De fines fractures ouvertes, ou comblées de matières terreuses peuvent exister. Le nombre de ces fractures augmentant, le cristal finit par être morcelé, au gré d'un réseau irrégulier le parcourant en tous sens, en plages de dimensions infimes dont la couleur est alors un vert ou un jaune assez vif et considérablement moins réfringentes. Ce dernier aspect correspond au maximum d'effet des altérations et il est remarquable de constater que c'est précisément celui sous lequel se présentent habituellement les bétafites dont la composition est extrêmement difficile à interpréter alors que les euxénites et surtout les fergusonites qui ont au contraire des compositions faciles à équilibrer offrent toujours cet aspect homogène décrit en premier lieu. Celui des samarskites et des pyrochlores peut être défini comme intermédiaire entre ces deux pôles.

Enfin, nous avons vu aussi que l'analyse chimique de tous ces minéraux met en évidence l'existence de quantités d'eau importantes dont une grande partie est sans doute simplement adsorbée étant donnée sa faible températures de départ.

L'importance de ces altérations suffit-elle à expliquer la confusion entretenue par les espèces à composition variable ? Il semble en fait impossible qu'elle puisse en rendre entièrement compte.

Les produits secondaires truffant les spécimens les plus altérés drainent surtout, on le verra plus loin, le titane et l'uranium, éléments fugaces par excellence, qu'il serait logique de retrouver à l'extérieur du minerai, soit l'épigénisant soit dans la composition d'espèces de son cortège manifestement formées après lui, par exemple, dans la mesure où ces éléments l'auraient quitté en quantités suffisantes pour expliquer un déséquilibre chimique de l'ampleur constatée. Or, il est difficile de retrouver trace d'un processus de ce genre et il est préférable d'admettre que ce déséquilibre n'est qu'apparent et qu'il est principalement déterminé par la variation progressive de la composition d'échantillons appartenant à une même série.

L'action des altérations peut par contre très bien rendre compte de la dispersion des points dans les diagrammes précédents, autour des points théoriques ou des directions d'étalement. Beaucoup mieux d'ailleurs que l'incertitude due à l'utilisation d'analyses dont nous ne sommes pas en mesure de vérifier l'exactitude. En fait cette démarche n'empêche aucunement de définir avec suffisamment de précision les compositions de la fergusonite et de l'euxénite.

Expérimentalement on s'est attaché à extraire méesniquement les produits d'altérations chaque fois qu'ils se trouvaient nettement individualisés, pour les identifier aux rayons X par la méthode des poudres.

On a également utilisé les propriétés radioactives de ces minéraux pour effectuer des empreintes autoradiographiques sur émulsions sélectivement sensibles au rayonnement alpha (plaques Ilford C2) dans le but d'observer la répartition spatiale de l'uranium et du thorium.

Ultérieurement, le procédé d'analyse ponctuelle par sonde électronique de Castaing étant au point, nous avons largement utilisé les possibilités offertes par cette méthode au moyen de l'appareillage mis à la disposition des chercheurs par le C.N.R.S. et le B.R.G.M.

Source : MNHN, Paris

II-1. Pertes de poids au cours du chauffage

L'eau entrant dans la composition des niobotantalates métamictes est très bien mise en évidence par leurs courbes d'analyse thermique, différentielle et pondérale dont nous reproduisons quelques exemples caractéristiques dans la figure II-1. J. Orcel (1953), puis J. Orcel et C. Levy (1953) avaient déjà publié de telles courbes relatives à des minéraux. Les nôtres ont été obtenuse à l'aide d'un appareillage réalisé par nos soins, permettant d'opérer à volonté dans l'air, sous vide ou sous argon à la pression atmosphérique en vue d'observer les effets sur les diverses transformations que subissent ces minéraux à mesure qu'on élève leur température. En accord avec les observations faites par d'autres auteurs s'intéressant à ce problème une atmosphère neutre ou oxydante est sans influence sensible sur l'allure des courbes.

Les courbes A.T.D. (fig. II-1) présentent dans la très grande généralité des cas, deux inflexions endothermiques. La première débute très progressivement avec l'échauffement pour s'éteindre aux alentours de 300°. Elle est suivie assez rapidement par la seconde dont la fin à lieu vera 500 ou 600°. La première est toujours plus importante que la seconde dans les bétafites et inférieure à celle-ci dans les fergusonites et les euxénites. Les samarskites ne présentent en général que la première. Ces résultats se sont révélés constants dans la centaine d'échantillons qu'on a ainsi analysés. Les courbes d'euxénites sont de deux sortes quand on les considère dans leur ensemble (0° à 1 000°). L'une (A.T.D. 3) pourrait se confondre avec la bétafite si la seconde inflexion endothermique n'était plus importante que la première. L'autre (A.T.D. 4) ne présentant, comme la samarskite, qu'une inflexion endothermique, se différencie cependant de cette dernière par la situation de ses pics exothermiques. Enfin, la dernière courbe (A.T.D. 6) marquée samarskite, est en réalité celle d'une bétafite. L'échantillon objet de cette confusion présentait effectivement les caractères extérieurs de la samarskite. On l'a laissé figurer sous sa dénomination primitive dans le but d'illustrer les possibilités d'identification offertes par cette méthode. Précisons qu'on ne peut bien entendu comparer que des courbes obtenues dans les mêmes conditions avec le même appareillage.

A chaque inflexion endothermique correspond une perte de poids que la courbe A.T.P. permet de mesurer (A.T.D. et A.T.P. 1, 2 et 3). Dans les bétafites le total des pertes atteint toujours au moins 10 % et dépasse fréquemment 12 %. Il est toujours très inférieur au premier taux dans les autres espèces, la moyenne se situant aux alentours de 5 %.

Comment ces deux sortes d'eau sont-elles retenues dans le minéral ? C'est un problème que nous n'avons pas approfondi dans ce travail car il est possible d'acquérir indirectement la conviction que nos minéraux n'en contenaient pas au moment de leur formation. La vérification de ce point étant suffisante pour autoriser la comparaison entre les substances naturelles et des composés artificiels dont la synthèse est obtenue par voie sèche.

Les pertes aux températures inférieures.

La première perte retiendra peu notre attention. Elle peut être obtenue en totalité à moins de 100° par dessication en étuve et les travaux de G. P. Barsanov (1957) nous donnent pratiquement l'assurance que l'eau qu'elle représente n'est pas structurale. L'auteur regarde l'état métamicte comme un agrégat subdispersé de particules restées cristallines dont les dimensions sont comprises entre 30 et 50 Å. Il s'appuie pour cela sur le fait que les minéraux complètement métamictes diffusent en halos d'interférence, les rayons X de longueur d'onde $\lambda = 1$ à 1,5 Å, alors qu'ils diffractent un faisceau d'électrons dont la longueur d'onde est de l'ordre de 0,06 Å. On voit aisément qu'un tel agrégat placé dans les parties superficielles de l'écorce terrestre peut adsorber par capillarité à la limite des grains qui le constituent, l'humidité ambiante. Celle-ci se présentant surtout sous la forme de solutions plus ou moins minéralisées, la substance se charge également d'éléments qui lui sont étrangers et qu'on retrouvera dans son analyse sans pouvoir les distinguer. L'auteur explique même par ce mécanisme la complexité de la composition chimique et l'impossibilité d'équilibrer la formule de certaines espèces. Il donne pour chacune d'entre elles, la liste, d'ailleurs importante, des éléments qu'il pense ainsi adsorbés. Nous ne le suivrons pas entièrement dans ses dernières conclusions. Le processus qu'il invoque s'ajoute à celui, inverse, de mise en mouvement et peut-être de départ, d'éléments

Source : MNHN, Paris

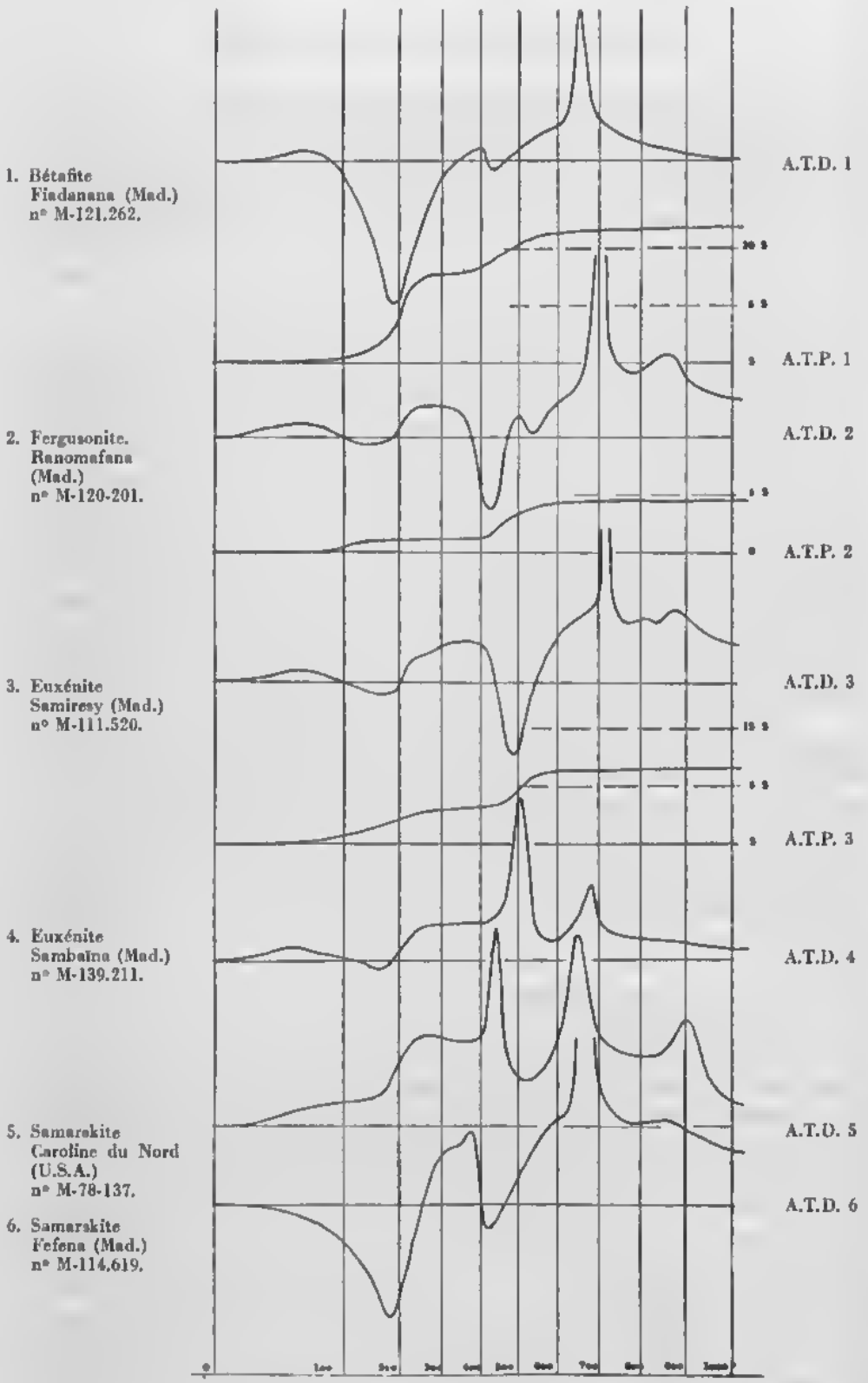


FIG. II-1. — Courbes d'analyse thermodifférentielle et thermopondérale

Source : MNHN, Paris

appartensnt au minéral dont on ne peut dire s'il vient compenser ou amplifier les effets du premier. C'est tout un bilan qu'il est bien difficile d'établir et il semble préférable, nous l'avous dit, de rester sur la conviction que « l'étalement » de la composition de la bétafite est une réalité que les altérations ont été impuissantes à masquer.

Quoi qu'il en soit, l'eau dissipée à ces températures est vraisemblablement étrangère au minéral originel.

La part de l'hélium dans les pertes de poids.

Les pertes de poids par échauffement dont nous examinons ici les causes ne sont toutefois par entièrement imputables à l'eau. Il faut également envisager le départ d'hélium dont l'existence au sein de ces minéraux peut être attendue en raison de leur radioactivité. Tout l'hélium ainsi formé n'est cependant pas indéfiniment conservé par le minéral. P. M. Hurley (1952) et P. Pellas (1952) attribuent aux effets dus à l'émission des particules alpha, l'abaissement du taux de concentration de ce gaz dans les minéraux métamictes. L'apparition en nombre croissant de lacunes réticulaires, consécutive à cette émission, permet la diffusion du gaz en même temps qu'il se forme. Au début de la métamictisation les pertes sont impuissantes à compenser le taux de formation puis, un équilibre étant atteint, celles-ci le dépassent rapidement et la concentration d'hélium dans le réseau va en diminuant. Il est en outre certain que la libération préparée par ce processus se trouve considérablement facilitée par le désagrégation du cristal progressivement engagée par l'expansion réticulaire faisant également suite à la métamictiastion.

De nombreux auteurs se sont intéressés au dosage de l'hélium effectivement retenu par les minéraux radioactifs. La plus importante concentration relevée dans les niobotantalates métamictes, est à notre connaissance celle relative à une samarskite des monts Ilmen, mentionnée par E. K. Gerling et M. E. Vladimirovna (1942). Pondéralement He = 0,34 %, pour U = 10,38 % et Th = 5,03 %. Une eschynite de la même loeslité a donné He = 0,06 % pour Th = 9,01 %. Cette dernière ne contient pas d'uranium.

Ainsi, les pertes de poids imputables à l'hélium sont comparativement insignifiantes.

Les pertes aux températures supérieures.

On peut donc considérer que les secondes pertes de poids sont à leur tour entièrement constituées d'eau, ou à peu près. La température du départ conduit à se demander si cette dernière n'assume pas un rôle structural dans le minéral. Cette hypothèse vient cependant en contradiction avec la réalisation par voie sèche (chap. IV), de corps synthétiques identifiables aux espèces naturelles, de sorte qu'on peut également attribuer une origine étrangère à cette eau plus fortement fixée dans le minéral.

Plusieurs argumenta contribuent à renforcer ce dernier point de vue. Tout d'abord l'état physique réel des minéraux métamictes est finalement mal connu. La description qu'en donne G. P. Barsanov (1957) n'est que la représentation idéale d'une réalité probablement plus complexe favorisant par là toutes les suppoeitions relatives au mode de rétention de l'humidité ambiante. Par ailleurs, pour retenir un rôle structural à l'eau renfermée par ces minéraux il faudrait que son existence soit un caractère constant *ce qui n'est pas rigoureusement le cas.* D'autre part, on va le voir maintenant, cette humidité constitue au sein des minéraux qu'elle envahit, et à leurs dépens, des subatances hydratées dont la concentration peut être importante dans le cas d'une altération avancée. Parmi celles-ci on relève notamment l'existence de lépidocrocite (FeO-OH) qui ne commence à perdre son eau, qu'à partir de 300°.

II-2. Les effets de l'altération

Il est certain que la seule conséquence directe et visible à l'échelle macroscopique, de la métamictisation sur l'homogénéité primitive d'un cristal, est la formation de craquelures, d'abord très fines, consécutive à l'expansion réticulaire que celle-ci entraîne. L'extension de ce processus est évidemment fonction des particularités structurales, de la radioactivité et de l'âge du minéral qu'il affecte. Ce dernier point n'intervenant que dans la mesure ou il n'aura pas laissé à la métamictisation, le temps de s'instaurer complètement, ce qui n'est autant dire ici, jamais le cas, on conçoit que l'état d'avancement de l'altération peut apparaître comme un

Source : MNHN, Paris

caractére secondaire de l'espèce puisque celle-ci est définie par sa structure et, dans sa composition, par l'ordre d'importance de ses teneurs en éléments radioactifs. La nature du gisement n'atténue que fort peu le relief de ce caractère. On constate que les bétafites sont toujours très altérées et les euxénites et les fergusonites le sont peu ou pas du tout.

Par les craquelures ainsi apparues, des solutions circulant dans le gisement, peuvent alors s'insinuer puis étendre progressivement leur action, mettant en mouvement les élémenta qu'elles rencontrent et parmi eux l'uranium et le thorium dont la nouvelle distribution épouse les moindres détails de l'bétérogénéité résultante. C'est pour cette raison qu'on à choisi d'illustrer cette dernière par des empreintes autoradiographiques plutôt que par des sections polies. Sept d'entre elles, les plus représentatives parmi une cinquantaine d'empreintes, sont représentées dans la figure II-3. Ce procédé offre en outre l'avantage de mettre en évidence les discontinuités, fréquentes dans la génération des niobotantalates métamictes, qui n'ont pas été masquées par des altérations ultérieures et invisibles autrement. Il nous renseigne de plus immédiatement sur les déplacements de l'uranium et du thorium imputables à ces altérations.

L'empreinte de l'euxénite de Samiresy (fig. II-3) est celle d'une section perpendiculaire à l'allongement des cristaux, groupés ici comme c'est presque toujours le cas, à axes parallèles. Les contours géométriques de cette section illustrent parfaitement la disposition caractéristique « en redan » dont chaque saillie, parfois trés peu accusée est un monocristal. Des zones plus sombres (plus radioactives) en forme de coins fichés su cœur de l'agrégat montrent que tous les cristaux n'ont pas la même composition.

La fergusonite de Ranomafana a été taillée selon une orientation quelconque. On y distingue une zone centrale également géométrique et plus fortement radioactive. On a dit que ce cas est fréquent mais nous ne sommes pas en mesure d'affirmer qu'il en est bien ainsi pour les hétafites dont l'état d'altération est en général suffisant pour le faire disparaître s'il existe. On a cependant décrit (D. Fauquier, 1959), celui d'un gros cristal malgache dont la croissance s'est effectuée par zones concentriques successives épousant les contours de l'octaédre cubique et comportant une fine zone intermédiaire correspondant à la croûte d'altération extérieur d'un cristal, englobé dans une génération postérieure. Le problème que nous examinons ici est sans relation avec les altérations mais il est bon d'en signaler l'existence en raison de son incidence certaine sur l'analyse chimique de ces minéraux.

L'euxénite de Sambaïna est homogène. Une grande fissure comblée de substances moins radioactives qu'elle, la traverse de part en part. D'autres, beaucoup plus fines mais de même nature sont également visibles. La section polie du minéral présante cette couleur brune à éclat gras déjà décrite dont l'homogénéité d'aspect subsiste à l'examen microscopique sous fort grossissement.

Il n'en va pas de même en ce qui concerne les zones sombres visibles dans les trois bétafites dont l'aspect et la disposition évoquent des îlots résistant à l'altération. Elles se révèlent bétérogénes sous le microscope et seront étudiées plus loin avec la sonde de Castaing. Nous n'envisageons pour le moment que les seules craquelures comblées de substances terreuses à l'exclusion même des autres parties manifestement altérées aussi mais cependant trop diffuses pour qu'on puisse songer à les isoler. On étudiera également la composition des croûtes extérieures d'altération dont la trace n'est pas visible sur ces empreintes car elles se trouvent émoussées lors du polissage de la section.

Ces substances examinées aux rayons X par la méthode des poudres sont prélevées sous le microscope à l'aide d'une fraise de dentiste extrêmement fine et accumulées en quantité trés suffisante pour confectionner un bâtonnet convenable.

Aussi bien dans la bétafite que dans l'euxénite les substances emplissant les fissures les moins radioactives donnent les raies de diffraction de l'anatase (TiO_2) parfaitement identifiables. On peut les rencontrer également dans la fergusonite et la samarskite.

Les substances des fissures les plus radioactives de la bétafite (ex : fig. II-3, n° M-120.197, Ranomafana) donnent parfois les raies de l'anatase et le plus souvent des clichés qui en sont dépourvus. On n'a jamais obtenu d'autres raies de diffraction pouvant par exemple appartenir à une espéce concentrant l'uranium qui s'y trouve. Celui-ci se présente donc à l'état amorphe et probablement hydraté. Dans ce qu'on a pu observer, jamais les autres espèces ne comportent dans leurs fissures, des substances intensément radioactives.

On trouve (J. Orcel et D. Fauquier, 1957, *a*) dans les croûtes d'altération extérieures de ces minéraux, du quartz, du kaolin et de la lépidocrocite, parfois de l'anatase. L'échantillon malgache à croissance zonaire mentionné plus baut, possédait une croûte d'altération impor-

Source : MNHN, Paris

tante d'environ 1 mm d'épaisseur constituée par un amalgame de cristaux de quartz hyalin de l'ordre de 1/10 de mm et de substance terreuse. Quelques essais chimiques pratiqués sur celle-ci ont montré qu'elle renfermait les éléments suivants : U, Ti, Nb, Ta, terres-rares surtout ceriques en proportions notables, Fe et Mn.

Les essais par voie humide ne pouvaient pas être étendus aux substances garnissant les craquelures internes en raison de l'exiguïté de leurs dimensions. La sonde de Castaing sur laquelle on reviendra plus amplement a cependant permis de compléter les résultats déjà acquis avec les rayons X, bien que de manière moins systématique, étant donné la nécessité de réduire le nombre des expériences. Quelques fractures sont vides de toute matière. Celles en renfermant font apparaître l'existence, quelle que soit l'espèce, d'à peu près tous les éléments constituant habituellement les niobotantalates métamictes. Parmi ceux-ci, Nb, Ta, Ti et Fe, si on en juge par l'intensité de leur réponse entrent en proportions dont l'ordre de grandeur est le même que dans le minéral. L'uranium est au contraire très souvent concentré et les autres éléments considérablement moins. On remarque que les terres-rares sont très faiblement représentées dans les fissures alors qu'elles le sont de manière importante dans la croûte d'altération de la bétafite zonée mentionnée plus haut. On ne possède toutefois pas assez de résultats pour accorder une portée générale à ce fait. Signalons qu'on n'a pas étudié d'échantillon de samarskite par cette méthode.

La présence d'eau à l'intérieur du minéral se traduit donc par la mise en mouvement, bien que sélective, de tous les éléments entrant dans sa composition sans qu'on puisse toutefois affirmer qu'ils forment des corps hydratés. La seule espèce de néoformation dont a retrouvé l'existence au sein du minéral est l'anatase. Les seules espèces hydratées mises en évidence (la lépidocrocite et le kaolin) l'ont été dans les croûtes extérieures où les éléments issus du minéral se confondent manifestement avec ceux provenant de la dégradation de la pegmatite englobante. Le quartz est d'origine simplement détritique et le kaolin ne peut provenir que de l'altération des feldspaths. L'origine du fer de la lépidocrocite est ambigüe. Il peut aussi bien provenir de l'altération des micas environnants que du minéral lui-même.

Le problème que nous tentons d'éclaircir ici est de savoir dans quelles mesure les 2 à 4 % d'eau dissipés par nos minéraux aux températures les plus élevées, peuvent avoir leur siège dans des composés hydratés formés à leurs dépens par des eaux étrangères et déposés dans les fractures qui le désagrègent. L'abondance de tels composés n'est pas certaine mais il est permis de penser que tous les éléments ainsi arrachés au minéral, à part le titane et une partie du fer, ne diffractant pas les rayons X, ils se seront réassemblés à l'état colloïdal. Malheureusement même en supposant vérifiée cette hypothèse, la réponse à notre question réside dans le dosage, impraticable, de toutes les substances secondaires individualisées dans le minéral. De plus, le fait que la seconde perte de poids est du même ordre de grandeur pour toutes les espèces est en contradiction avec cette autre réalité que les seules bétafites renferment des produits d'altération en quantités importantes.

Retenant l'hypothèse de G. P. Barsanov (*op. cit.*) relative à l'état métamicte, on peut donc supposer que les particules ayant conservé un certain degré d'ordre et restées inaltérées au sens ou nous l'entendons ici, sont susceptibles de renfermer également de l'eau dont la nature et l'origine restent encore à découvrir.

Étant donné le peu de spécimens en notre possession, il n'a pas été possible d'étendre aussi systématiquement cette étude aux pyrochlores. A. H. Van der Veen (1963) a consacré un très gros travail à cette espèce dans lequel cependant il ne pose pas le problème des altérations et de l'eau d'une manière susceptible d'éclairer le point qui nous intéresse. D'autre part, les altérations mêmes apparaissent semble-t-il sous des formes très différentes de celles relativement simples affectant les autres niobotantalates métamictes. Dans ces derniers en effet dont le siège est toujours une pegmatite conservant son intégrité jusqu'au moment ou elle parvient dans les zones superficielles de l'écorce terrestre, le minéral supposé homogène au moment de sa formation subit progressivement les attaques de la métamictisation agissant, tout le donne à penser, régulièrement. L'expansion réticulaire qui s'ensuit le désagrège, le livrant ainsi aux atteintes de l'humidité ambiante.

Les gisements du pyrochlore sont en général liés à des formations riches en calcium comme les carbonatites, soit directement quand ils se forment en leur sein, soit indirectement quand ils se trouvent à leur contact. Les minéraux peuvent subir de véritables débuts de transformation comme la « columbitisation » fréquemment mentionnée par l'auteur. Ils sont fréquemment zonés ainsi que le montre l'attaque fluorhydrique et renferment de nombreuses inclusions

Source : MNHN, Paris

cristallines comme l'apatite, divers carbonates, la fersmite (variété d'euxénite), du rutile, etc. Par ailleurs, certains faits sur lesquels nous aurons l'occasion de revenir autorisent à rechercher si certains gisements n'auraient pas reçu les atteintes du métamorphisme. Il est notoire en effet que certains pyrochlores dont l'âge et la radioactivité auraient dû entraîner la métamictisation complète se présentent à l'état parfaitement cristallin. En outre, l'existence constante du rutile dans le pyrochlore est à rapprocher du fait que ce corps ne se rencontre dans les autres espèces qu'à la suite du chauffage, ou il résulte, au moins en partie, de la transformation s'effectuant vers 910° (A. Schröder, 1928; J. Orcel et D. Fauquier, 1957 *b*) de l'anatase préexistante.

La loranskite dont nous donnons un exemple dans la figure II-3 est une espèce particulière à la Finlande. Sa composition a été étudiée par L. Lokka (1950). Elle se présente en filonnets massifs imbriqués dans d'épais feuillets de mica noir et il n'existe pas d'individus limités par des faces planes. Avant le chauffage on obtient aux rayons X les raies de l'anatase. La courbe A.T.D. est celle du pyrochlore. La recristallisation s'effectuant vers 700° se traduit par l'apparition d'une phase de type pyrochlore avec $a_0 = 10{,}30$ à $10{,}33$ Å, selon les cas, et d'une autre de type rutile. Le minéral s'apparente vraisemblablement au pyrochlore ou à la bétafite (D. Fauquier, 1960). Son type d'altération est semblable à celui des bétafites de Fiadanana et de Sambaina (fig. II-3).

II-3. Étude à la sonde de Castaing

La microsonde électronique de R. Castaing (1951) est un appareillage permettant l'analyse spectrale du rayonnement X émis par la substance à étudier, qu'on dispose à la place de l'antiesthode dans un canon à électron. Sa sensibilité débute avec le sodium (Z = 11). Le diamètre du faisceau électronique est d'environ 2 μ et le volume de matière excitée est de quelques μ^3. Les possibilités de cette méthode primitivement destinée à l'étude des alliages métalliques, se trouvent malheureusement réduites quand on l'applique à des substances telles que les nôtres dont les constituants sont en nombre élevé et la résistivité prononcée. Dans ces conditions, l'antiesthode dissipe mal la charge qu'elle reçoit et la tension accélératrice des électrons incidents subit une chute précisément difficile à apprécier. Des corrections, notamment d'absorption, sont à effectuer et le sont d'autant plus difficilement que les atomes situés sur la trajectoire des rayons X sont de nature différente (M. Capitant et E. Weinryb, 1960). Il s'ensuit que les mesures sont dans ce cas trop incertaines pour pouvoir être utilisées. L'étude comparative entre les points dont la composition est à peu près identique reste néanmoins possible et d'ailleurs très suffisante pour le but limité que nous poursuivons ici. On procède de deux manières différentes. Soit en maintenant le spectromètre au point d'intensité maximale de l'émission X correspondant à l'élément choisi, et en déplaçant la section polie sous l'impact électronique de façon à observer les variations éventuelles, soit en maintenant sous cet impact, le point jugé intéressant de la section, et en explorant le domaine angulaire complet du spectromètre en vue de relever la succession des émissions relatives aux éléments présents. Les résultats sont les suivants :

Euxénite n° 139.211.

L'homogénéité optique (fig. II-4) se retrouve, on l'a déjà vu (fig. II-3) ,dans la régularité de répartition des éléments radioactifs. Celle-ci s'étend également à tous les autres éléments composant le minéral. La composition est identique quel que soit le point choisi dans la section. On relève l'existence en proportions extrêmement faibles de Gd, Tb, Nd, Sm et Sc. Toutes les expériences révèleront l'existence au sein de ces minéraux,d'éléments rares qui n'avaient pas été recherchés auparavant. Les petits points noirs dispersés en son sein sont creux et ressemblent à des bulles. La grande cassure transversale est celle déjà visible sur la figure II-3. Elle comporte une zone axiale claire diffuse renfermant, U, Nb, Ta, Ti, Fe, Pb. On voit sur la courbe A.T.D. 4 (fig. II-1) que cet échantillon ne perd pas d'eau aux températures supérieures.

Euxénite n° 111.520.

Assez paradoxalement, cet échantillon laissant apparaître des zones à radioactivité différente, montre sous la microsonde une composition homogène même en ce qui concerne l'uranium. Ces différences sont toutefois très peu accusées (fig. II-3). On relève l'existence de Tm, Nd, Sm, Gd, Ho et Co. La seconde perte d'eau de cet échantillon est importante. Elle atteint 3 %.

Source : MNHN, Paris

Bétafite n° 121.262.

Considérée dans son ensemble, la section dont nous avons déjà vu l'image autoradiographique (fig. II-3), est constituée par un fond uniformément gris, parsemé de petites taches sensiblement plus claires. Des petites plages très claires et à relief prononcé sont en outre irrégulièrement dispersées dans ce fond. La photographie en lumière réfléchie que nous reproduisons dans la figure II-4, isole une portion de la section dans laquelle les petites plages en relief se trouvent rassemblées en quantité moyenne. Sa surface est d'environ 1,25 cm².

La comparaison entre l'image autoradiographique et l'observation en lumière réfléchie, s'établit de la manière suivante (D. Fauquier, 1961).

Les zones sombres (fig. II-3, plus radioactives) et nettement circonscrites, sont pratiquement dégarnies de plages en relief.

Ces dernières sont au contraire rassemblées en amas très denses dans le fond de la section, beaucoup moins radioactif, d'aspect marbré (fig. II-3) et manifestement plus altéré.

Qualitativement, le fond gris, les taches claires et les plages en relief, ont la même composition. Dans la mesure où l'intensité des réponses recueillies dans des milieux de natures différentes, constitue un critère suffisant, voici les variations dont on peut faire état.

Le fond gris est très sensiblement plus riche en calcium. Il est seul à contenir du thorium. Les plages en relief renferment davantage de titane et de tantale et considérablement plus de fer que les deux autres milieux. Elles sont seules à contenir du plomb. Les variations caractérisant les taches claires sont difficiles à établir. Elles semblent représenter un stade intermédiaire entre le fond gris et les plages en relief.

Tous les autres éléments, y compris donc l'uranium, entrent en proportions pratiquement équivalentes dans les trois milieux que nous distinguons. Il y a là une contradiction entre les résultats de la sonde de Castaing et ceux fournis par la méthode autoradiographique puisque celle-ci fait apparaître des différences de radioactivité importantes entre les zones de la section, pratiquement dégarnies de plages en relief et celles où ces dernières se concentrent. Or, nous savons que les résultats de la méthode autoradiographique ne peuvent pas être mis en doute. Les émulsions utilisées (Ilford C2), sensibles aux émissions X de l'uranium, du thorium et de leurs descendants, ont un pouvoir sélectif considéré comme total. Il est à remarquer par contre que les observations faites à la sonde de Castaing portent sur une portion circulaire de la section dont le diamètre n'excède par 5 mm et que nous n'avons pas eu le loisir de les étendre à l'ensemble de l'échantillon. De plus, nous l'avons précisé plus haut, les résultats de la sonde de Castaing sont incertains dans le cas particulier des substances que nous étudions.

Outre les trois milieux que nous venons de décrire, on rencontre quelques grains très réfléchissants, comme celui entouré d'un cercle blanc sur la photographie que nous produisons (fig. II-4). Ils ne renferment que du titane. Un dosage a donné Ti$\backsim$50 % (60 % dans TiO_2).

Bétafite non répertoriée (Sambaina).

Elle comporte un fond gris largement oblitéré par une substance apparaissant en relief. Quelques grains très réfléchissants comme celui marqué d'une flèche (fig. II-4) sont dispersés sur cette trame.

Le fond renferme tout le niobium et presque tout le tantale.

La substance en relief contient beaucoup plus de titane (à peu près constamment 4 fois plus selon quelques dosages effectués) et de fer que le fond. Le niobium et l'uranium sont absents.

Les grains réfléchissants concentrent la majeure partie du fer. Ils contiennent également un peu de titane et de tantale. Le niobium et l'uranium sont absents.

Loranskite n° 110.20.

Ce minéral assimilable par ses propriétés aux autres niobotantalates métamictes cubique (D. Fauquier, *op. cit.*, 1960) est cependant moins hétérogène qu'eux. Le fond gris est parsemé de petites taches claires de dimensions à peu près constantes, 10 à 40 μ^2 environ, en nombre plus ou moins important. L'exemple que nous donnons (fig. II-4) correspond à leur densité maximale de répartition.

Source : MNHN, Paris

Le fond gris concentre davantage de niobium et de tantale, et moins de titane et de fer que les inclusions blanches.

Quelques grains très réfléchissants sont également présents. Ils renferment beaucoup plus de fer et beaucoup moins de titane que le reste du minéral. Ils ne contiennent ni uranium ni niobium.

***

Les observations rassemblées ici sont peu nombreuses et relativement incomplètes. Néanmoins quelques caractères importants s'en dégagent.

Tout d'abord le fait que les altérations s'attaquent préférentiellement aux espèces cubiques, est maintenant vérifié. Il s'ensuit que l'eau dissipée aux températures les plus élevées ne peut pas être imputée aux effets de ce processus puisque les euxénites et les fergusonites en renferment à peu près autant que les bétafites (fig. II-1, A.T.P., 1, 2 et 3).

Les particularités essentielles de l'hétérogénéité des espèces cubiques (mis à part le pyrochlore qui n'a pas été étudié ici) résident pour une part dans l'unité de sa physionomie apparaissant quand elle est complète, sous la forme de plages à relief prononcé parsemant conjointement avec des taches claires, un fond homogène. Elles résident d'autre part dans la concentration du titane et du fer dans les plages en relief et dans la rétention de l'uranium, du niobium et du calcium, par le fond.

La raison de cette hétérogénéité n'est pas évidente. On remarque, notamment dans la bétafite de Fiadanana (fig. II-4) que la disposition des plages en relief donne à l'ensemble l'aspect d'un mélange eutectique. Cependant l'irrégularité de leur forme et par suite l'absence d'orientation, ainsi que l'irrégularité de leur dispersion, donnent à penser qu'elles sont plutôt le résultat d'une mobilisation sélective des éléments, postérieurement à la formation.

Quoiqu'il en soit l'hétérogénéité ainsi mise en évidence, doit être mise en relation avec le comportement thermique de ces minéraux. On reviendra plus en détail sur ce point dont l'intérêt majeur est tout autre mais il est bon de retenir dès maintenant le fait déjà connu que les bétafites recristallisent toujours en un mélange de trois phases, inégalement représentées selon les cas, dont une est de type pyrochlore, une autre de type rutile et une troisième hexagonale, s'apparentant à un composé synthétique de niobium et d'uranium.

Il paraît évident que la phase de type rutile est constituée par la recristallisation des plages en relief et que celle de type pyrochlore trouve son siège dans le fond contenant la majeure partie du calcium puisque ce dernier, nous le verrons (chap. IV), détermine la transformation en pyrochlore des niobates d'uranium ou de terres-rares. Il est par suite probable que la phase hexagonale se forme dans les taches blanches. Cependant, cette hypothèse n'a pas été vérifiée directement. En raison de leur exiguïté, la séparation mécanique des trois constituants rencontrés dans les bétafites, pose des problèmes que nous ne tenterons de résoudre que par la suite.

Ainsi l'apparition de plusieurs phases cristallines au lieu d'une seule dans les minéraux métamictes chauffés, trouve-t-elle une explication dans l'hétérogénéité des cristaux, à très petite échelle.

II-4. Hétérogénéité après la fusion

Certaines espèces les plus homogènes comme l'euxénite et la fergusonite recristallisent la plupart du temps en une seule phase. Les bétafites, hétérogènes, en constituent plusieurs et on pouvait espérer que leur fusion faciliterait le regroupement des éléments. Il n'en est malheureusement rien (J. Orcel, D. Fauquier et M. Foex, 1955). La sélection déjà préparée par voie d'altération est simplement plus accomplie au point que la phase de type rutile par exemple peut être isolée mécaniquement.

Quelques expériences ont été pratiquées au four solaire de Montlouis (Pyr. Or.). Le rayonnement est condensé au cœur de la section plane de cristaux assez importants (quelques centimètres de diamètre). La température maximale non mesurée, est estimée voisine de 2 500 °. La trempe ne modifie pas les composants mais ceux-ci sont ultramicroscopiques et ne peuvent plus être isolés. Le refroidissement libre entraîne au contraire leur développement.

Source : MNHN, Paris

Le cas le plus remarquable est celui de la bétafite de Ranomafana, n° M-120.197 (fig. II-2).

La lame mince montre un enchevêtrement de baguettes opaques pouvant atteindre 2 mm de long et quelques dixièmes de millimètres de large. Elles limitent des plages triangulaires renfermant des baguettes plus fines et des cristaux transparents à extinction roulante. La plaque nucléaire montre que la radioactivité est concentrée dans les plages triangulaires. On a pu extraire quelques baguettes opaques parmi les plus développées et obtenir un cliché de poudre comportant les raies d'un corps de type rutile.

Une partie de la pastille fondue a d'autre part été explorée à la sonde de Castaing. Sur une trajectoire rectiligne de 410 μ de long et recoupant sept baguettes opaques de 4 à 12 μ de large on a enregistré les variations de concentration des éléments : Ti, Fe, Ta, Nb et U. Les cinq courbes correspondantes sont superposées dans la figure II-5. Les sept droites verticales discontinues matérialisent les axes des baguettes dont la largeur est à son tour représentée par les traits noirs horizontaux placés en bas de la figure. On voit que le titane et le fer sont concentrés dans les baguettes et que le niobium et l'uranium le sont dans l'espace qui les séparent. Le tantale est irrégulièrement partagé.

On a également étudié de cette façon la fergusonite de Ranomafana n° M-120.201 et une euxénite de Masindray (Madagascar) non répertoriée. Les cristallites formés par la fusion ne sont pas discernables et la sonde montre que la répartition spatiale des éléments est homogène.

Source : MNHN, Paris

FIG. II-5. — Bétafite, Ranomafana, Madagascar, n° M-120.197,
Répartition spatiale des éléments après la fusion. Sonde de CASTAING.

Source : MNHN, Paris

CHAPITRE III

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE AVANT ET APRÈS CHAUFFAGE

Il est sans intérêt de reprendre ici le détail du processus connu désormais depuis longtemps sous le nom de « métamictisation », affectant sous certaines conditions l'ordre structural des minéraux renfermant des ions radioactifs, non plus que celui du processus inverse dit de « recristallisation » dont ils sont le siège quand on élève suffisamment leur température.

On se limitera à ne retenir de ceux-ci que ce qui est susceptible de nous éclairer sur la signification des phases cristallines résultant du chauffage.

P. Pellas (1965) envisage pour la métamictisation des zircons, quatre stades principaux d'évolution liés à l'irradiation, grandeur dépendant de la concentration en éléments radioactifs et de l'âge du minéral. Fondamentalement, les effets de l'irradiation se traduisent par la formation de lacunes et d'interstitiels dans le réseau affecté :

1. Avec les irradiations les plus faibles, l'apparition des premiers défauts structuraux n'entraîne que l'expansion progressive des paramètres réticulaires. Le chauffage les ramène à leur valeur initiale;

2. Par la suite l'expansion réticulaire atteint un maximum. Le chauffage reconstitue encore principalement la phase originelle mais certains éléments se sont regroupés préférentiellement et, une ou plusieurs phases étrangères commencent à apparaître;

3. La métamictisation se poursuivant, le minéral rejoint l'état vitreux. Il ne donne plus aucune raie de diffraction aux rayons X. A ce stade, l'importance de la phase initiale reconstituée par chauffage s'affaiblit progressivement tandis que celle des phases étrangères augmente;

4. Le stade final est atteint quand la disparition de la biréfringence, postérieure à celle de la diffraction des rayons X, est acquise. A son niveau le plus élevé cet état se caractérise après chauffage par l'apparition exclusive des phases étrangères.

Le déroulement complet de ce processus peut aisément se suivre aux rayons X quand la composition théorique et la structure initiale du minéral sont connues. C'est le cas du zircon. Il en va tout autrement quand la première ne peut qu'être déduite des résultats d'une analyse portant sur un très grand nombre d'éléments différents dont la majeure partie joue un rôle de remplacement et quand la seconde ne peut être étudiée qu'à partir de la morphologie de cristaux imparfaits.

Tous les niobotantalates métamictes, mis à part les minéraux de la famille du pyrochlore, sont à peu de choses près toujours amorphes. Ils s'apparentent en cela au stade final de métamictisation que nous venons de décrire. Cependant, si on considère les phases cristallines que le chauffage y fait apparaître on est conduit à les partager entre les différentes étapes de ce développement idéal.

Ainsi, nous verrons que l'euxénite et le pyrochlore ne restituent chacun après chauffage aux environs de 1 000°, qu'une seule phase cristalline, s'identifiant à leur morphologie particulière. C'est le comportement thermique faisant suite au premier stade de métamictisation.

Dans les mêmes conditions la bétafite donne naissance à un mélange de trois phases dont une seule, de type pyrochlore, peut être conciliée avec son faciès. Dans la mesure où cette dernière s'identifie effectivement avec la structure originelle de la bétafite, ce comportement pourrait être celui du second ou du troisième stade.

Source : MNHN, Paris

Enfin la samarskite restitue un mélange de phases dont aucune ne peut s'accorder avec sa morphologie et la fergusonite n'en restitue qu'une seule également étrangère. Comportement concordant avec le stade final.

En fait, cette diversité dans les comportements thermiques montre bien que la recristallisation des niobotantalates complètement métamictisés doit probablement être rattachée au cas plus général de la cristallisation des mélanges amorphes par activation thermique. G. Sabatier (1952), avait déjà remarqué que les mélanges d'oxydes à l'état de gel, cristallisent de la même façon que les minéraux métamictes. Les courbes A.T.D. des premiers (fig. III-1) montrent comme celles des seconds, une ou deux inflexions endothermiques traduisant le départ de l'eau retenue par les particules puis le pic exothermique correspondant à la cristallisation.

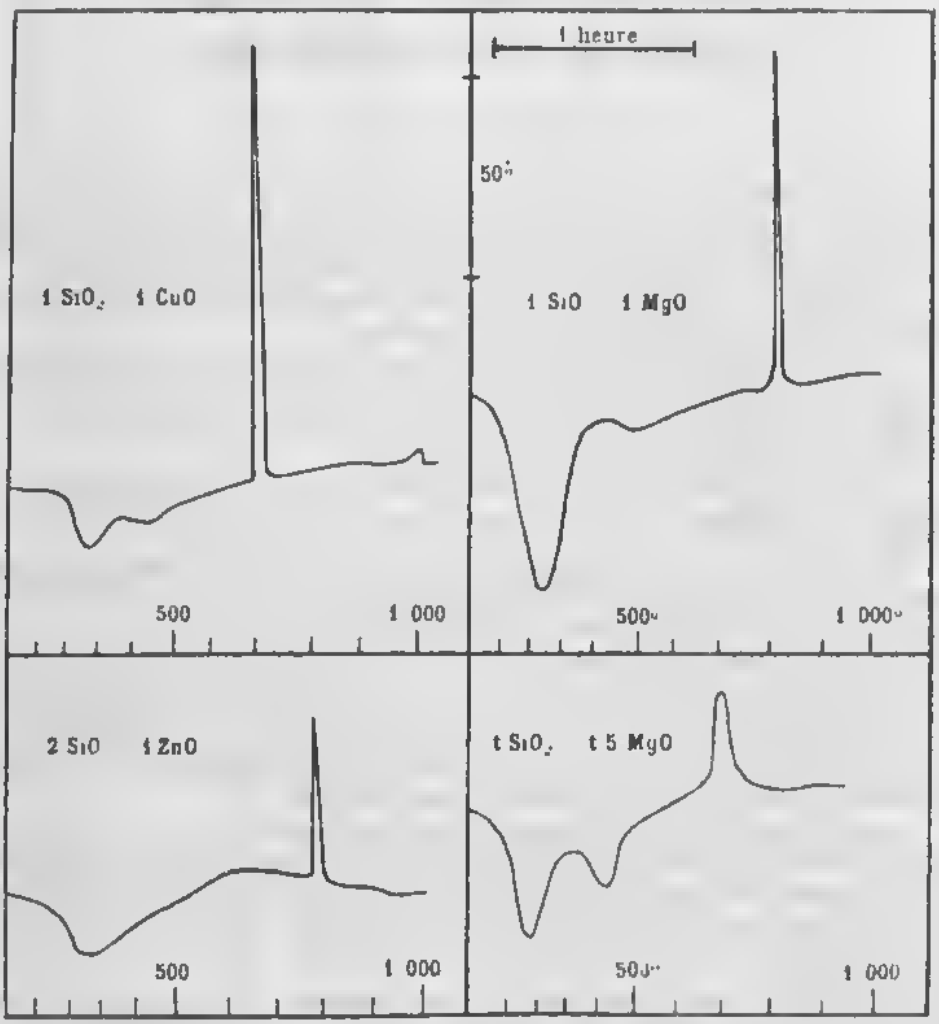


FIG. III-1. — Courbes d'analyse thermique différentielle de quelques mélanges (d'après C. Sabatier).

On peut alors s'expliquer l'apparition de plusieurs phases par le fait que les conditions opératoires choisies, nécessairement différentes des conditions naturelles de formation, ne permettent pas de réaliser la synthèse de l'ensemble. On a vu avec la bétafite que le même effet pouvait résulter plus simplement de l'hétérogénéité du cristal qui en quelque sorte le prépare. A ce propos, le fait qu'une parmi les phases apparues possède une structure compatible avec la morphologie n'entraîne absolument pas à notre avis la certitude qu'on a reconstitué la phase originelle. Il faut également envisager l'éventualité d'un cas fortuit ne concernant d'ailleurs qu'une partie du minéral.

Source : MNHN, Paris

Les mêmes conditions opérstoires peuvent réaliser sur une autre espèce, la synthèse de l'ensemble. Une seule phase apparaît. Quand celle-ci est incompatible avec le faciès, c'est qu'il existe d'autres variétés polymorphiques dont il faudra rechercher les conditions de formation. C'est le cas de la fergusonite. Quand cette phase au contraire s'accorde parfaitement avec la morphologie on peut envisager que le composé n'admet pas de telles variétés. C'est le cas de l'euxénite et du pyrochlore.

Résultats expérimentaux

Les échantillons ont été étudiés avant et après leur chauffage prolongé jusqu'à la fusion. Les transformations apparaissant entre la température ambiante et 1 100° environ peuvent être aisément suivies sur les courbes d'analyse thermique différentielle de la figure II-1. Ce traitement a été complété par des chauffes arrêtées à différentes températures pouvant s'élever jusqu'à 1 600°. Ces dernières sont effectuées dans l'air et suivies d'un refroidissement étalé sur 15 jours à 3 semaines en vue d'obtenir une cristallisation plus achevée. Le domaine compris entre 1 600° et la température du four solaire évaluée à 2 500° environ, est resté inexploré. Des A.T.D. ont été effectuées en atmosphère neutre (vide ou argon) sans qu'on puisse mettre en évidence une variation du comportement par rapport à celui qu'on observe dans l'air. Par ailleurs, aucun des minéraux étudiés ne subit de transformation au-dessus de 1 100°.

Les échantillons sont finement broyés aprés avoir été débarrassés de leur croûte extérieure d'altération. On sait que le chauffage des échantillons non broyés ne constitue qu'un agrégat de cristallites non orientés dont les dimensions sont de toute façon très inférieures à celles des grains résultant du broyage (100 à 150 μ pour ces derniers).

Le matériel chauffé ou non est étudié aux rayons X par la méthode des poudres, seule applicable. La prise nécessaire à la confection d'un bâtonnet est prélevée par quartage répété et on prend la précaution supplémentaire d'en confectionner plusieurs sur le même échantillon afin de mettre en évidence toutes les phases cristallisées existantes. Précisons en outre que toutes les transformations dont il sera question sont irréversibles. L'intensité des raies de diffraction, appréciée visuellement, est exprimée sur la base de l'échelle suivante :

TF : très forte;
F : forte;
mF : moyennement forte;
m : moyenne;
mf : moyennement faible;
f : faible;
tf : très faible;
ttf : extrêmement faible.

1. *La bétafite* (cubique).

Avant chauffage, les bétafites présentent toujours des raies de diffraction aux rayons X. Ces raies sont dans le plus grand nombre de cas, celles de l'anatase seule. Elles sont accompagnées parfois de celles du pyrochlore, et le pyrochlore lui-même peut coexister avec le rutile, mais alors sans anatase. On a trouvé une fois les raies du pyrochlore seul.

A ce point de vue, la samirésite et la blomstrandite offrent les mêmes particularités que la bétafite.

Il est difficile d'affirmer que les substances dont l'existence est ainsi révélée, sont toutes confinées comme l'anatase, dans les craquelures du minéral. Elles ne peuvent en tout cas pas représenter un reliquat de structure épargné par la métamictisation.

Les bétafites recristallisent toujours entre 600 et 700°. On peut voir sur la courbe A.T.D. 1 (fig. II-1), le pic exothermique illustrant cette transformation. Après le dernier départ d'eau et avant ce pic, c'est-à-dire entre 500 et 600°, aucun changement n'intervient. On voit aux rayons X les mêmes substances qu'avant le chauffage. Les raies sont plus nettes et plus nombreuses vers les grands angles.

Toutefois, lorsque le chauffage est prolongé pendant plusieurs jours, on commence à faire également apparaître les raies de diffraction des phases cristallines n'apparaissant norma-

Source : MNHN, Paris

lement qu'au cours d'une réaction brutale lors d'un chauffage rapide. En fait, ce caractère est commun à tous les niobotantalates métamictes et il convenait de le mentionner car il étaie l'hypothèse selon laquelle la recristallisation peut s'opérer à des températures inférieures pour peu qu'on fasse intervenir le temps.

La recristallisation apparaissant avec le pic exothermique donne naissance à trois phases, toujours les mêmes. Une dont la structure est du type rutile, une de type pyrochlore et une troisième s'identifiant à un composé artificiel hexagonal du tantale ou du niobium avec l'uranium, sur lequel nous reviendrons plus amplement dans le chapitre réservé aux synthèses (chap. IV). La phase pyrochlore peut manquer et, plus rarement, le composé hexagonal. Le rutile est toujours présent. La samirésite qui se distingue de la bétafite par des proportions moins élevées de titane a donné parfois les raies du pyrochlore seul.

La recristallisation en plusieurs phases est un caractère constant de la bétafite, maintenant reconnu par de nombreux auteurs. J. Tabuko (et Altri, 1951) sont parmi les premiers à l'avoir constaté.

L'augmentation de la température du traitement jusqu'aux 2 500° atteints dans le four solaire ne modifie en rien ces résultats (J. Orcel et D. Fauquier, 1957, *a*), malgré la réalisation de la fusion. Nous avons constaté par approches successives que celle-ci se produit entre 1 300 et 1 400°, pour la bétafite de Ranomafana (n° M-120.197). Ces minéraux étant inhomogènes, il est probable qu'il ne s'agit pas d'une fusion congruente.

2. *Le pyrochlore* (cubique).

Ne disposant que d'un petit nombre de spécimens, on n'a que fort peu étudié ces minéraux. On sait toutefois qu'ils présentent toute la gamme des cas possibles depuis l'échantillon non métamicte jusqu'à celui qui l'est complètement. Les raies de diffraction apparaissant avant chauffage sont toujours celles d'une structure de type pyrochlore, seule.

Après chauffage vers 1 000°, la restitution de la structure dans ses paramètres d'origine n'est pas comme on pourrait le penser, le cas général. Sur le petit nombre d'échantillons qu'il nous a été donné d'examiner, quelques-uns présentaient des raies supplémentaires difficilement identifiables. On citera le cas extrême d'un microlite (variété tantalifère du pyrochlore) non métamicte, de Virginie (U.S.A.), que le chauffage à 1 150° pendant trois heures dans l'air, a scindé en deux phases dont l'une, de paramètre $a_0 = 10.43$ Å, est demeurée inchangée et la seconde, qu'on identifie au métaniobate de sodium de type perowskite, a pour paramètre $a_0 = 3.90$ Å.

L'influence des conditions opératoires est ici particulièrement bien mise en évidence.

3. *La fergusonite* (quadratique).

Elle n'est pratiquement jamais altérée et presque toujours parfaitement homogène.

Tous les individus que nous avons étudiés sauf un sont entièrement métamictes. Ils n'ont donné aucune raie de diffraction aux rayons X. Sur l'un de ces derniers cependant on identifie une raie certaine à 2.99 Å dont la présence dans un échantillon non chauffé pose un problème. Etant donné la fraîcheur et l'homogénéité de l'échantillon, on ne peut la regarder que comme le témoin de la structure incomplètement métamictisée du minéral. Cette raie cependant coïncide avec la réflexion la plus intense de la structure monoclinique, donc étrangère à la morphologie, apparaissant dans les fergusonites chauffées au-dessus de 900°. Il faut donc admettre que cet échantillon a subi un début de recristallisation postérieurement à sa métamictisation.

En 1954, P. Pellas a décrit une fergusonite anisotrope du Japon, pour laquelle il donne deux diagrammes de poudre effectués l'un sur le minéral non chauffé et l'autre après un chauffage entre 700 et 800° dans l'air, dans le simple but de démontrer leur identité. Nous les avons indexés dans la symétrie quadratique avec $a_0 = 5{,}19$ et $c_0 = 5{,}50$ A. En 1955, J. Berman avait montré que la fergusonite métamicte chauffée cristallise d'abord sous cette forme puis qu'elle passe sous la forme indiquée par T.F.W. Barth (1926), au-dessus de 800°. En 1959, A.I. Komkov publie des résultats concernant une fergusonite également anisotrope qu'il a pu étudier par la méthode du cristal tournant. Il trouve la même symétrie mais il est conduit à doubler le paramètre *c*. Il faut donc admettre que les véritables paramètres de notre échantillon sont $a_0 = 5{,}19$ et $c_0 = 11{,}00$ Å.

Source : MNHN, Paris

L'évolution thermique de la fergusonite de Ranomafana, n° M-120.201, peut être suivie sur la courbe A.T.D. 2 (fig. II-1). On y remarque les deux premiers phénomènes endothermiques relatifs aux pertes de poids que nous avons déjà étudiées. Ils sont suivis d'un autre petit phénomène endothermique non accompagné d'une perte de poids et d'un important pic exothermique dont le sommet est situé à 710°. La courbe se termine par un petit phénomène exothermique compris entre 800 et 900°.

L'échantillon a été successivement porté aux températures correspondant à la fin de chacune de ces cinq transformations. Après refroidissement dans le four on a effectué la prise nécessaire à la confection du bâtonnet de poudre. Ces températures sont les suivantes : 275°, 500°, 630°, 770° et 1 000°. Les résultats sont reportés dans le tableau III-1.

Non identifié		Phase quadratique							Phase monoclinique		
275°		500°		630°		770°			1 000°		
i	*d* mes.	*i*	*d* mes.	*i*	*d* mes.	*i*	*d* mes.	*h.k.l.*	*i*	*d* mes.	*h.k.l.*
"TF	3,44	"TF	3,44						TF	3,13	1 2 $\bar{1}$
		"mF	3,03	"TF	3,04	"TF	3,05	1 1 2	TF	2,96	1 2 1
		f	2,76	"m	2,75	[m	2,74	0 0 4	f	2,75	0 4 0
		"mf	2,58	"mf	2,59	m	2,59	2 0 0	f	2,65	2 0 0
mf	2,54		"		"		"	1 1 3	f	2,52	0 0 2
						tf	2,20	1 1 4		"	2 2 0
							"	0 0 5	F	1,907	2 4 0
		mF	1,88	F	1,89	F	1,89	2 0 4	m	1,865	0 4 2
			"		"		"	1 1 5	"m	1,64	1 6 $\bar{1}$
				m	1,64	m	1,64	3 1 0	"m	1,62	1 6 1
					"		"	2 2 3	F	1,567	1 2 3
					"		"	1 1 6		"	2 4 $\bar{2}$
				"m	1,58	m	1,576	3 1 2	f	1,515	1 2 3
					"		"	0 0 7	tf	1,480	2 4 2
						tf	1,524	2 2 4	tf	1,372	
						"f	1,220	3 3 0	tf	1,327	etc.
							"	4 0 3	m	1,220	
							"	3 1 6	f	1,193	
							"	0 0 9			
										etc.	

" Raie large ou floue.

TABLEAU III-1. — Fergusonite, Ranomafana (Madag.) n° M-120.201 après chauffage dans l'air aux températures indiquées.

Les raies apparaissant après chauffage à 275° ne sont pas visibles avant. Une première transformation, d'ailleurs peu accusée et dont la signification n'est probablement pas importante, fait donc suite au départ de l'eau hygroscopique.

La structure de la phase quadratique apparaissant après le second départ d'eau est la même que celle des échantillons anisotropes. La recristallisation s'amorce donc bien avant le phénomène principal qui ne se produira qu'à 710°. La réflexion principale (3.44 Å) de la structure précédente est encore visible.

Après chauffage à 630°, c'est-à-dire une fois accomplie la seconde inflexion endothermique, la phase résultant de la première transformation a fini par disparaître et la phase quadratique s'améliore.

Si l'on en juge par le diagramme effectué sur le produit porté à 770°, le phénomène exothermique principal traduit l'achèvement de la recristallisation.

Source : MNHN, Paris

La phase ainsi constituée se transforme immédiatement au cours du second pic exothermique en une phase de symétrie monoclinique. Cette dernière, que nous étudierons plus complètement dans le chapitre suivant, correspond indubitablement à un arrangement des atomes de la fergusonite, plus stable que dans la phase quadratique. Celle-ci, pourtant, peut prétendre représenter la structure originelle du minéral et nous verrons dans le chapitre v dans quelle mesure ce fait est confirmé par l'étude morphologique des cristaux.

Le chauffage jusqu'à 1 600°, suivi d'un refroidissement lent dans les conditions déjà précisées, ne modifie pas la phase monoclinique.

Après chauffage à 2 500° dans le four solaire on constate que la fusion s'est produite mais la température à laquelle elle s'effectue réellement ne peut pas être autrement précisée. Après refroidissement, la fergusonite apparaît divisée en deux phases dont l'une, orthorhombique et semblable à l'euxénite, concentre par conséquent moins d'yttrium que le minéral initial. Une partie de cet élément à dû émigrer dans la seconde phase, encore que cette dernière faiblement représentée par quelques raies peu intenses n'a pas été identifiée. Les paramètres de la phase orthorhombique sont : $a = 5{,}51$; $b = 14{,}55$ et $c = 5{,}15$, Å.

4. *L'euxénite* (orthorhombique).

Dans la moitié des cas environ les échantillons ne donnent aucun spectre de diffraction. Parfois on retrouve les raies de l'anatase mais il est alors évident que cette substance est confinée dans les craquelures désagrégeant le minéral. Les parties homogènes de ce dernier, qu'il est facile d'isoler, apparaissent entièrement amorphes. Parfois encore celles-ci donnent quelques raies faibles correspondant à la structure orthorhombique connue dans l'euxénite chauffée à 1 000° (R.J. Arnott, 1950). Il s'agit probablement d'échantillons partiellement épargnés par la métamictisation.

Aux environs de 1 000°, l'euxénite recristallisée donne un spectre de raies très voisin de celui de la columbite et l'on prête à ces deux espèces des formules chimiques superposables du type AB_2O_6, avec A = Y pour la première et Fe pour la seconde. B, étant dans les deux cas égal à (Nb, Ta). Il convient alors de remarquer que la formule admise implique, ce qui est vérifié pour la columbite, que le cation A est divalent et qu'on ne connaît pas d'oxyde où l'yttrium le soit. De plus, le niobium est remplacé dans l'euxénite par des quantités importantes de titane tétravalent. Il est donc vraisemblable que les structures de ces deux espèces ne sont pas exactement isotypes.

Cependant, avant d'acquérir cette forme, l'euxénite subit une série de transformations qu'il est intéressant d'observer.

Avant chauffage, l'échantillon de Samiresy (n° M-111.520) a donné aux rayons X les deux raies les plus intenses de la structure orthorhombique de l'euxénite chauffée :

i	*d* mes.	*h.k.l.*
TF	2.96	1 3 1 0 4 1
m	2.76	2 0 0

Avec l'échauffement apparaît une première transformation endothermique correspondant à une perte de poids et complètement achevée à 300° (fig. II-1). Une remise en ordre structurale lui fait également suite. Voici le diagramme obtenu après refroidissement de l'échantillon porté à 300°.

i	*d* mes.	*h.k.l.*
f	6,93	?
f	3,74	?
tf	3,48	?
TF	2,96	0 4 1 1 3 1
m	2,74	2 0 0
tf	2,58	2 2 0 0 0 2 1 5 0
tf	2,273	2 2 1 1 1 2 1 5 1
f	2,143	2 3 1
large f	1,945	1 4 2
large f	1,760	0 6 2
m	1,624	1 8 1 3 3 1 1 1 3

Source : MNHN, Paris

Ces raies sont celles de la structure orthorhombique de l'euxénite avec des paramètres sensiblement plus faibles. Leur indexation est établie par comparaison avec le cliché plus complet donné par le même échantillon après chauffage à 1 000°. Cette phase est accompagnée d'une autre faiblement représentée, qui n'est pas identifiée.

La seconde transformation endothermique est achevée à 650°. Les phases précédentes sont modifiées d'une manière qu'il n'a pas été possible de déterminer. Voici les distances réticulaires correspondant au produit chauffé à 650° puis refroidi ;

i	*d* mes.	*i*	*d* mes.
F	3,54	large f	2,39
f	3,20	large tf	1,98
f	3,00	m	1,902
f	2,90	tf	1,718
f	2,76	m	1,675
f	2,59	tf	1,572
		large tf	1,500

L'évolution se poursuit avec un pic exothermique intense dont le sommet se situe à 720°. Dans le diagramme qu'on obtient après refroidissement sur le produit préalablement porté à 800°, c'est-à-dire une fois la transformation accomplie, on distingue principalement les raies d'une structure cubique faces centrées dont le paramètre $a_0 = 10{,}22$ Å est un peu faible pour être celui d'un pyrochlore et trop fort pour être celui du composé artificiel $Y_2Ti_2O_7$ ($a_0 = 10{,}095$ Å, Jons et Altri, 1955). La ségrégation de ce dernier au sein de l'euxénite ne serait pourtant pas autrement surprenante. Outre ces raies on distingue celles les plus intenses de la structure orthorhombique de l'euxénite et celles également les plus intenses, de la phase précédente (650°) non déterminée. Quatre raies faibles n'ont pas été déterminées.

La dernière transformation observée sur la courbe A.T.D. se traduit par un petit dôme exothermique prenant fin à 920°. Il marque principalement le développement de la phase orthorhombique de l'euxénite dont les paramètres sont maintenant : $a = 5{,}56$; $b = 14{,}62$ et $c = 5{,}18$, Å. Cinq raies étrangères, de faible intensité et non identifiées sont cependant encore présentes.

La courbe A.T.D. (fig. II-1) de l'échantillon de Sambaïna n° M-139. 211, aboutit finalement au même résultat mais par des voies différentes. Ici l'évolution est en réalité fort simple. Des spectres de diffraction de poudre ont été effectués sur le minéral non chauffé et aprés chauffage à chacune des températures correspondant à la fin d'un des trois phénomènes enregistrés, soit 300° après la perte d'eau, 600° aprés le premier pic exothermique et 800° après le second. On constate seulement que la phase orthorhombique de l'euxénite déjà présente avant le début du traitement s'améliore progressivement jusqu'à la dernière transformation. Les clichés ne diffèrent en rien de ceux des autres euxénites recristallisées si ce n'est par leur mauvaise qualité rendant aléatoire la mesure des paramètres. D'une manière générale d'ailleurs la recristallisation de ces minéraux demande un traitement plus complet pour s'accomplir parfaitement. On peut, soit prolonger le chauffage à des températures plus élevées (au moins 1 000°), soit prolonger le refroidissement de la manière que nous avons préconisée.

Le chauffage à des températures plus élevées allant jusqu'aux 2 500° obtenus dans le four solaire et réalisant la fusion ne modifie en rien ces résultats.

5. *La samarskite* (orthorhombique).

Tout comme celle de la bétafite, la recristallisation de la samarskite donne naissance à plusieurs phases. L'espoir de trouver par ce moyen des indications sur la structure originelle est donc là aussi sans fondement. On ne décrira que succintement son comportement thermique.

Après chauffage aux environs de 1 000° on identifie trois phases. L'une, de type columbite, traduit probablement le regroupement du fer entrant en proportions élevées dans la constitution de cette espèce, avec une partie du niobium. Dans l'exemple que nous donnons plus loin, les paramètres sont : $a_0 = 5{,}60$; $b_0 = 14{,}04$, $c_0 = 5{,}02$ Å. Ils sont, pour le composé artificiel $FeNb_2O_6$, réalisé par Brandt (1943) $a_0 = 5{,}616$; $b_0 = 13{,}96$ et $c_0 = 4{,}992$ Å. L'augmentation que nous constatons s'explique par la présence d'un peu de manganèse dans les samarskites. Par ailleurs l'yttrium se réunit à une partie du niobium pour constituer une phase

Source : MNHN, Paris

quadratique de type fergusonite ($YNbO_4$). L'apparition de la troisième phase, de type pyrochlore, n'est jamais surprenante au sein des niobotantalates métamictes qui contiennent toujours un peu de calcium.

On verra dans le tableau III-2, les résultats concernant un échantillon de Caroline du Nord (U.S.A.) n° M-78.137, dont nous avons déjà donné la courbe A.T.D. dans la figure II-1 (A.T.D. 5).

Type euxénite				1 000°		Type $Fe\ Nb_2O_6$ $a_0 = 5{,}60$ $b_0 = 14{,}04$ $c_0 = 5{,}02$ Å		Type pyrochlore $a_0 = 10{,}34$ Å		Type fergusonite quadratique $a_0 = 5{,}15$ $c_0 = 11{,}06$ Å	
520°		820°									
i	*d* mes.	*i*	*d* mes.	*i*	*d* mes.	*h.k.l.*	*d* calc.	*h.k.l.*	*d* calc.	*h.k.l.*	*d* calc.
				mf	4,02						
mf	3,65	mF	3,65	mf	3,59	1 3 0	3,59				
				m	3,23						
				mf	3,12			3 1 1	3,12		
	3,01		3,03	mf	3,03					1 1 2	3,04
"TF	à	"TF	à								
	2,97		2,94	mF	2,99			2 2 2	2,98		
				TF	2,91	1 3 1	2,92				
f	2,81	mf	2,79	tf	2,80	2 0 0	2,80				
				f	2,75					0 0 4	2,76
mf	2,59	mF	2,59	mf	2,58			4 0 0	2,58	2 0 0	2,57
f	2,50			mf	2,51	0 0 2	2,51				
		m	2,46	tf	2,45	2 0 1	2,45			1 0 4	2,44
				"tf	2,39			3 3 1	2,37		
		f	2,18	tf	2,16	2 3 1	2,17				
		tf	2,08	tf	2,05	1 3 2	2,05				
f	1,91	m	1,89	"mf	1,89					2 0 4	1,88
mf	1,82	mF	1,83	m	1,827			4 4 0	1,828		
"f	1,74	"m	1,74	f	1,738	2 3 2	1,736				
		"f	1,72	f	1,712	0 6 2	1,713				
				"f	1,690	2 6 1	1,691				
		f	1,65	"tf	1,650					3 1 0	1,645
				"tf	1,634			6 2 0	1,635		
				"tf	1,574			5 3 3	1,577		
mf	1,56	m	1,56	"f	1,560			6 2 2	1,559	3 1 2	1,562
				"tf	1,520	1 3 3	1,517			2 2 4	1,521
f	1,49	"f	1,49	"tf	1,500			4 4 4	1,492		
"f	1,45	f	1,46	mf	1,460	2 6 2	1,460				
		f	1,43	f	1,430	3 3 2	1,426				
		f	1,352	tf	1,348	4 0 1	1,348				
		f	1,295	tf	1,288			8 0 0	1,292		
		tf	1,225	tf	1,225	2 6 3	1,224				
				tf	1,211					3 3 0	1,214
		f	1,189	tf	1,187			6 6 2	1,186		
				tf	1,169					4 0 4	1,167
		tf	1,160	tf	1,155			8 4 0	1,156		
					etc.						

" Raie large ou floue.

TABLEAU III-2. — Samarskite, Caroline du Nord (U.S.A.) n° M-78.137 après chauffage aux températures indiquées.

Source : MNHN, Paris

La cristallisation de la phase de type $FeNb_2O_6$ s'effectue au cours du dernier phénomène exothermique dont le sommet est à 900°. Les deux premiers correspondent surtout à l'apparition puis à l'amélioration d'une phase également orthorhombique mais de type euxénite. Avant chauffage l'échantillon était amorphe. Deux raies assez intenses non identifiées (4,02 et 3,23 Å) accompagnent la phase de type $FeNb_2O_6$. Il est intéressant de constater que ce phénomène se produit également dans la columbite chauffée et que les écartements des deux raies supplémentaires sont sensiblement plus élevés (4,04 et 3,27 Å) tout comme les paramètres de la columbite en regard de ceux du composé $FeNb_2O_6$. Ce fait suggère une modification de la structure mais nous ne l'avons pas déterminé.

Il sera assez peu question de l'ampangabéite dans ce travail, Les propriétés de cette espèce sont très imprécises. A Lacroix (1922, p. 376) préfère le rapprocher de la samarskite en raison de sa composition, plutôt que de l'euxénite, comme le fait R.C. Sabot (1914). En fait, le comportement thermique de l'ampangabéite est identique à celui de la samarskite. Ce point avait été établi par L. Van Wambeke (1960) lors d'une étude comparée entre ces deux espèces mais il n'avait pas interprété les diagrammes obtenus aux rayons X dans lesquels nous distinguons trois phases : une orthorhombique de type columbite, une cubique de type pyrochlore et une quadratique de type fergusonite.

Source . MNHN, Paris

CHAPITRE IV

SYNTHÈSE DE MÉLANGES ARTIFICIELS DE COMPOSITION COMPARABLE À CELLE DES ESPÈCES NATURELLES

La recristallisation du pyrochlore, de l'euxénite et de la fergusonite, peut être obtenue d'une manière favorable à l'identification de leurs structures. On n'a pas encore trouvé de conditions opératoires susceptibles de produire les mêmes effeta sur la bétafite et la samarskite. On peut cependant étudier indirectement ce problème en effectuant la synthèse de composés artificiels chimiquement comparables aux espèces que nous étudions. Ces derniers constituent des structures voisines de celles que nous cherchons à connaître.

Cette possibilité a été exploitée voilà déjà 40 ans par T.F.W. Barth (1926) qui fut sans doute le premier à l'appliquer aux niobotantalates métamictes. Réalisant la synthése de $YNbO_4$ et $YTaO_4$, il en donne une interprétation qui s'est révélée erronée depuis mais il montre leur identité structurale avec la phase cristalline qu'on retrouve dans les fergusonites chauffées à 1 000°.

L'étude radiocristallographique des niobates et tantalates de synthèse n'est généralement possible qu'à l'aide de la seule méthode des poudres en raison des faibles dimensions des cristaux obtenus. Cependant, certains auteurs sont parvenus à obtenir quelques cristaux de taille suffisante pour leur appliquer les méthodes plus complètes du cristal tournant ou de Weissenberg. Un des premiers parmi ceux-ci, semble être R.B. Ferguson (1957) qui fut ainsi en mesure de déterminer convenablement le tantale d'yttrium.

Les conditions opératoires que nous avons adoptées sont les suivantes :

Les oxydes choisis pour la synthèse sont finement broyés et mélangés par quartages répétés. La prise, de 2 g, est comprimée dans une matrice sous 4 t. / cm² et laissée environ 5 minutes dans cette position. Des clichés de poudre sont effectués avant et après cette opération, montrant qu'aucun début de réaction ne s'établit dans ces conditions.

La pastille ainsi obtenue est déposée dans un petit creuset à couvercle en zircone frittée, placé ensuite dans le four. Le tout est porté à la température voulue. Certains auteura accordent une importance à la durée pendant laquelle celle-ci est maintenue. En fait, une tentative ayant démontré l'efficacité de la méthode, nous avons préféré étaler le refroidissement sur une durée prolongée.

La température maximale choisie étant atteinte, elle n'est la plupart du temps maintenue que quelques instanta puis le refroidissement est progressivement obtenu au rythme moyen de 100°/24 h. Sa durée, fonction de la température maximale, se situe entre 10 et 15 jours.

Les produits obtenus donnent aux rayons X des clichés de poudres dont les réflexions, très fines, sont mesurables jusqu'aux plus grands angles et la cristallisation probablement plus parfaite qu'à l'occasion d'un refroidissement rapide fait apparaître les réflexions les moins intenses. Il est bon de remarquer à ce sujet que l'erreur de T.F.W. Barth (*op. cit.*), dont nous reparlerons plus loin, relative à l'identification du tantale d'yttrium, s'explique par la mauvaise qualité des clichés qu'il avait obtenus.

Le produit de nos synthèses se présente comme un agrégat très cohérent, finement vacuolaire, d'aspect général homogène et gros comme une noisette.

Source : MNHN, Paris

Il est débarrassé à la fraise de ses parties extérieures qui ont pu être polluées par le creuset, puis finement broyé. Un mélange par quartages répétés est effectué avant le prélèvement servant à la confection du bâtonnet destiné aux rayons X. Trois clichés de poudre sont ainsi effectués sur chaque synthèse dans le but de s'assurer de l'existence éventuelle de plusieurs phases cristallines. Ils sont obtenus avec le rayonnement du cuivre filtré par le nickel.

Ajoutons que la plupart de nos synthèses ont été répétées deux et parfois trois fois de manière à s'assurer de leur reproductibilité.

IV-1. Les composés oxydés du niobium et de l'yttrium Application à la fergusonite et à l'euxénite

La fergusonite.

On sait que sa composition se traduit par la formule $YNbO_4$. T.F.W. Barth (1926) réalise la synthèse de ce composé et cherchant à l'identifier dans la symétrie quadratique qui est celle des cristaux de ce minéral, il lui donne les paramètres $a_0 = 7{,}575$ et $c_0 = 11{,}32$ Å, $c/a = 1{,}459$.

Renouvelant cette expérience, nous obtenons le même diagramme de poudre aux rayons X mais comportant un nombre substantiel de réflexions faibles, supplémentaires. Nous en recherchons également l'identification dans la symétrie quadratique, et nous y parvenons, mais la maille est importante : $a_0 = 10{,}88$ et $c_0 = 20{,}42$ Å. Cependant on remarque que cette dernière peut être considérée multiple de la maille des fergusonites anisotropes après inversion des axes. Interprété dans la symétrie quadratique, le cliché de poudre obtenu après trempe sur la fergusonite de Ranomafana (M-120.201) chauffée à 1000° donne pour paramètres $a_1 = 10{,}95$ et $c_1 = 20{,}72$ Å. Ceux des fergusonites anisotropes ou chauffées à 800° seulement, sont voisins de $a_2 = 5{,}19$ et $c_2 = 11{,}00$ Å. La relations est la suivante : $a_1 \sim c_2$ et $4\ a_2 \sim c_1$ (D. Fauquier, 1963). Toutefois on ne dispose d'aucune référence à un corps connu pour vérifier vette hypothèse. En fait, R.B. Ferguson (1957) avait déjà sonné la solution de ce problème dans un travail que nous ignorions, en se basant sur des diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg. Réalisant la synthèse du tantsle d'yttrium dans l'arc électrique, il lui donne la symétrie monoclinique avec les paramètres :

$a_0 = 5{,}34 \pm 0{,}02.$
$b_0 = 10{,}94 \pm 0{,}04.$
$c_0 = 5{,}07 \pm 0{,}02 \qquad \beta = 95{,}3 \pm 0{,}03°.$
I 2/*a*, probable. Z = 4. Densité calculée = 7,47.

Nous trouvons pour le niobate d'yttrium ($YNbO_4$) réalisé par chauffage à 1 300° des constituants, Y_2O_3 et Nb_2O_5, en proportions équimoléculaires :

$a_0 = 5{,}29.$
$b_0 = 10{,}95.$
$c_0 = 5{,}08 \qquad \beta = 94{,}5°.$

A.I. Komkov (1959), définit cette structure comme une déformation de la structure quadratique des fergusonites anisotropes et R.B. Ferguson, dans le travail cité montre qu'elle est monoclinique pseudo-quadratique. En outre ce dernier, invoquant la fragilité des mesures angulaires effectuées sur les cristsux nsturels, émet l'opinion que ceux-ci pourraient être en fait monocliniques et par conséquent s'identifier aux niobates et tantalates d'yttrium de synthèse. *Cette remarque est à rapprocher du fait que l'accord entre la structure quadratique connue dans les fergusonites anisotropes, et la morphologie des cristaux, interprétée dans la symétrie quadratique, n'est pas vraiment mis en évidence* (*cf.* chap. V, fergusonite).

Quoi qu'il en soit, nous avons cherché à réaliser aux températures inférieures à 1 000°, la synthèse du même mélange ($Nb_2O_5 + Y_2O_3$) en vue d'observer la formation éventuelle d'une phase quadratique, identifiable à la fergusonite anisotrope, ou à la fergusonite métamicte chauffée vers 700°.

Plusieurs tentatives sont demeurées sans résultats. On retrouve les constituants tels qu'avant chauffage. Cet échec peut paraître surprenant puisqu'on avait envisagé de comparer

Source : MNHN, Paris

l'état des minéraux totalement métamictes à celui des mélanges d'oxydes amorphes et leur « recristallüsation » à un simple processus de synthèse. En fait, nous allons le voir, cette hypothèse reste valable.

H.P. Rooksby et E.A.D. White (1963), étudiant à haute température (800°, avant refroidissement), divers composès du niobium et du tantale avec les oxydes de terres rares, trouvent que le niobate d'yttrium ($YNbO_4$) est quadratique à cette température, avec $a_0 = 5{,}21$ et $c_0 = 11{,}05$ Å, donc isostructural avec la fergusonite anisotrope. Nous avons trouvé pour cette dernière (à température ambiante)

$$a_0 = 5{,}19 \text{ et } c_0 = 11{,}00 \text{ Å}.$$

Le refroidissement amène vers 700° la transition de ce corps dans une structure monoclinique qui peut être considérée comme une distorsion de la précédente. Ses paramètres, $a_0 = 5{,}30$, $b_0 = 10{,}96$, $c_0 = 5{,}08$ Å et $\beta = 94{,}6°$ sont pratiquement identiques à ceux que nous trouvons.

Il y a donc bien lieu de penser que la fergusonite s'identifie à la phase quadratique stable aux seules températures élevées. Cet équilibre se trouverait conservé sans transition dans la nature en raison de l'extrême lenteur des processus de stabilisation. On peut également invoquer le rôle stabilisateur probable des estions étrangers, comme cela a été vérifié pour la forme quadratique de la zircone, stable aux seules températures supérieures à 1 100° et qu'on a pu ainsi conserver après trempe (G. Clark et D. Reynolds, 1937 et J. Stöcker, 1961).

Précisons encore que le niobate d'yttrium de synthèse réalisé à partir du mélange équimoléculaire des deux oxydes constitusnts, apparaît après chauffage à 1 150°, alors qu'après chauffage à 1 050° on retrouve les constituants tels qu'ils étaient au départ. La température de formation de ce corps, dans les conditions que nous avons adoptées, peut donc être située entre ces deux limites rapprochées.

L'euxénite.

On sait que la composition de cette dernière s'exprime par la formule YNb_2O_6, correspondant à somme la $Y_2O_3 + 2Nb_2O_5$, avec un léger défaut en oxygène. Ce point de vue est en accord avec l'équilibrage de la composition de divers échantillons (cf. tab. I-2). Il serait donc possible d'envisager l'euxénite comme un métaniobate d'yttrium (la fergusonite étant l'orthoniobate) dans lequel le rapport des ions essentiels en présence est $Nb/Y = 2$.

Un mélange de cette composition ($Nb/Y = 2$) préparé et chauffé à 1 300°, réagit entièrement et la phase constituée donne aux rayons X un cliché de poudre identique à celui du composé $YNbO_4$ dans sa forme monoclinique. Devant ce rèsultat on a répété l'expérience de maniére à vérifier sa reproductibilité. Le refroidissement a été considérablement prolongé (8 mois) en vue d'améliorer la cristallisation mais on nc constate que quelques changements d'ordre quantitatif. Le paramètre b est très sensiblement diminué (10,89 pour 10,95 Å) et la réflexion (110) absente, est remplacée par (011). Quatre raies étrangères, dont une assez intense à 3,45 Å, n'ont pas été identifiées. Il est peu probable cependant qu'elles puissent représenter la totalité de l'oxyde de niobium excédentaire et tout se passe comme si ce dernier était susceptible de constituer une solution solide avec Y_2O_3. On n'a pas recherché autrement la vérification de cette hypothèse. Il semble évident que le titanc est nécessaire à la constitution d'un composé semblable à l'euxénite et qu'il ne peut pas remplacer le niobium en proportions importantes.

Pour vérifier ce point de vue on a élaboré un premier mélange répondant à la composition :

$$Y_2O_3 + 2TiO_2 + Nb_2O_5, \text{ soit } YTiNbO_6.$$

Chauffé à 1 100°, celui-ci réagit en donnant la structure orthorhombique déjà identifiéc dans l'euxénite métamicte, chauffée à la même température. Les paramétres sont ;

$$a_0 = 5{,}56,\ b_0 = 14{,}62,\ c_0 = 5{,}18 \text{ Å}.\ a : b : c = 0{,}380 : 1 : 0{,}354.$$

Soit les mêmes que ceux de l'euxénite malgache citée dans le chapitre II de ce travail.

Le titane est donc bien un constituant essentiel de l'euxénite. On constate toutefois que le cliché de ce composé comporte quelques raies étrangères dont 2 non identifiées et les 3

Source : MNHN, Paris

raies les plus intenses considérablement affaiblies, d'un corps cubique faces centrées que ses paramètres permettent de rapporter au composé connu, $Y_2Ti_2O_7$. Leur présence n'a que peu de signification en raison de leur faiblesse.

L'existenca de ce corps était déjà connue. Il se trouve répertorié dans *Crystal Data*, publié par l'American Crystallographic Association (1963), citant un travail de A.I. Komkov, paru en 1959. Les paramétres sont : $a_0 = 5{,}58$, $b_0 = 14{,}62$, $c_0 = 5{,}18$ kX, Pcan, $Z = 4$, pratiquement identiques aux nôtres.

Nous avons vu dans le chapitre III de ce travail que la formule $YTiNbO_6$ ne se trouve toutefois pas confirmée par la composition des euxénites et nous avons continué les aynthèses en faisant varier les proportions relatives de ces 3 oxydes dans deux directions principales : diminution et augmentation du pentoxyde de niobium par rapport aux deux autres.

Dans le premier cas et jusqu'à la composition $2(Y_2O_3) + 6(TiO_2) + Nb_2O_5$ (soit 2Y + 3Ti + 1Nb) à laquelle nous nous sommes arrêtés, on obtient la constitution de deux phases s'identifiant, l'une au corps orthorhombique de composition $Y_2Ti_2O_7$, avec les paramétres $a = 5{,}51$, $b = 14{,}56$, $c = 5{,}15$ Å, et l'autre au corps c.f.c. de composition $Y_2Ti_2O_7$ avec le paramètre $a = 10{,}11$ Å. Qualitativement, ce diagramme est le même que celui du composé $YTiNbO_6$ mais la faiblesse des raies du corps cubique dans ce dernier nous incline à penser, nous l'avons dit, qu'il s'agit d'un simple incident. Par contre à mesure qu'on diminue la proprotion relative du pentoxyde de niobium, le corps cubique entraînsnt les oxydes de titane et d'yttrium excédentaires tend normalement à s'individualiser. D'ailleurs, la composition $2(Y_2O_3) + 6(TiO_2) + Nb_2O_5$, se retrouve dans la somme :

$$\begin{array}{rl} & 2\ Y\ \ Ti\ \ Nb\ \ O_6 \text{ orthorhombique;} \\ + & 1\ Y_2\ Ti_2\ O_7 \text{ cubique;} \\ + & 2\ \ \ \ Ti\ \ O_2 \text{ quadratique.} \end{array}$$

Ce dernier manifeste-t-il sa présence par l'apparition aur le cliché des raies $d = 3{,}27$ et $d = 3{,}21$ pouvant correspondre l'une ou l'autre au plan (110) d'une structure de type rutile ? On ne peut évidemment que le supposer. En outre, la diminution importante des parsmétres du corps orthorhombique par rapport à ceux correspondant à la composition $YTiNbO_6$ permat également de supposer le remplacement local du niobium par du titane. L'existence d'un composé rigoureusement stœchiométrique répondant à la formule $YTiNbO_6$ n'est donc pas absolument certaine.

Quand au lieu de la diminuer, on augmente la proportion du pentoxyde de niobium par rapport aux oxydes de titane et d'yttrium, on obtient aprés chauffage à 1 200°, la constitution d'une phase également isostructurale avec l'euxénite.

Pour les proportions $5Y_2O_3 + 8TiO_2 + 6Nb_2O_5$ les paramétres sont : $a = 5{,}54$, $b = 14{,}56$ et $c = 5{,}16$ Å.

Ils sont très inférieurs à ceux du composé type $YTiNbO_6$ et sensiblement les mêmes que ceux du mélange précédenf. La composition adoptée ici correspond à la somme :

$$\begin{array}{rl} & 8\ Y\ Ti\ Nb\ O_6 \text{ orthorhombique;} \\ + & 2\ Y\ \ \ \ Nb\ O_4 \text{ monoclinique;} \\ + & 1\ \ \ \ \ \ Nb_2\ O_5\ \ \ ? \end{array}$$

Deux raies faibles, $d = 3{,}09$, 3,01 et 2,93, non identifiées dans notre cliché peuvent bien entendu traduire l'individuslisation du niobium et de l'yttrium en excès mais rien ne peut être certifié dans des conditions aussi précaires. En effet, quelques raies supplémentaires apparaissent également avec la synthèse répondant à la composition type $YTiNbO_6$ et nous sommes d'avis qu'il faut voir dans leur existence, non pas une réalité physique mais plutôt un simple incident lié par exemple à la difficulté de réaliser des mélanges d'une homogénéité absolue.

On ne peut également pas davantage invoquer la faible intensité et la rareté de ces raies pour se donner l'assurance que les éléments excédentaires sont au contraire entrés dans le réseau orthorhombique. Cependant cette bypothèse acquiert une certaina valeur si on la rapproche du fait que l'intensité de certaines réflexions du corps orthorhombique, sont sensiblement différentes suivant les conditions de formation : soit dans l'euxénite chauffée, soit dans le composé type $YTiNbO_6$, le niobotitanate d'yttrium à niobium déficitaire ou celui à niobium excédentaire. On a vu également que les paramètres réticulaires aont très variables.

Source : MNHN, Paris

IV-2. Les composés oxydés du niobium et de l'uranium Application à la bétafite

Bien que complexe, la composition de la bétafite peut être identifiée à celle d'un niobate d'uranium.

On ne peut cependant pas négliger entièrement le titane dont les proportions sont à peu près équivalentes à celles du niobium. On a vu à propos de l'euxénite que cet élément joue un rôle structural propre et non plus de remplaçant isomorphique quand ses proportions sont importantes.

Nous avons donc tout d'abord recherché l'existence éventuelle d'un composé oxydé cubique réunissant les trois éléments Nb, U et Ti. Malheureusement, nous ne sommes parvenus jusqu'ici à aucun résultat intéressant malgré quelques tentatives. On obtient effectivement la synthèse d'un composé de type nouveau mais celui-ci dont l'identification n'est guère possible sur la base des clichés de poudre, n'est assurément pas cubique ce qui réduit l'intérêt que nous pourrions lui porter.

i	*d* mesuré	*h k l*	*d* calculé	*i*	*d* mesuré	*h k l*	*d* calculé
"ttf	7,3	0 2 0	7,280	tf	1,633	1 8 1	1,639
" tf	5,1	1 1 0	5,178		"	3 3 1	1,637
		0 0 1	5,160		"	1 1 3	1,632
mf	3,62	1 1 1	3,655	ttf	1,615	0 7 2	1,619
		1 3 0	3,650		1,582	2 7 1	1,586
		0 4 0	3,640		"	2 5 2	1,584
tf	3,34	1 2 1	3,352	" tf	1,551	1 3 3	1,556
tf	3,09	?			"	0 4 3	1,555
f	3,01	?		mF	1,487	2 6 2	1,490
TF	2,96	1 3 1	2,980		"	0 8 2	1,487
		0 4 1	2,974		"	1 9 1	"
f	2,93	?		ttf	1,458	2 0 3	1,461
f	2,76	2 0 0	2,770		"	2 8 1	1,459
ttf	2,72	2 1 0	2,721		"	0 10 0	1,456
ttf	2,61	1 4 1	2,620	tf	1,437	1 8 2	1,436
ttf	2,57	2 2 0	2,589		"	3 3 2	1,434
	"	0 0 2	2,580		"	2 2 3	1,433
	"	1 5 0	2,577	ttf	1,390	3 4 2	1,388
tf	2,45	2 0 1	2,441	ttf	1,361	4 2 0	1,365
m	2,418	0 6 0	2,426		"	1 6 3	1,360
tf	2,297	2 2 1	2,314	tf	1,337	4 0 1	1,338
	"	1 1 2	2,309	ttf	1,312	4 2 1	1,315
	"	1 5 1	2,306	ttf	1,293	4 4 0	1,295
tf	2,209	2 4 0	2,204	ttf	1,263	0 10 2	1,268
tf	2,171	2 3 1	2,180	ttf	1,240	3 2 3	1,240
tf	2,102	1 3 2	2,107	mf	1,213	0 12 0	1,213
	"	0 4 2	2,104	tf	1,187	1 4 4	1,187
tf	2,040	1 6 1	2,041	tf	1,170	4 6 1	1,171
tf	2,022	2 4 1	2,027		"	2 0 4	1,169
ttf	1,929	0 5 2	1,931	tf	1,156	3 8 2	1,158
	"	0 7 1	1,929		"	4 4 2	1,157

Source : MNHN, Paris

i	*d* mesuré	*h k l*	*d* calculé	*i*	*d* mesuré	*h k l*	*d* calculé
f	1,889	2 0 2	1,888		"	3 5 3	1,155
itf	1,860	2 5 1	1,870		"	1 12 1	"
mF	1,882	2 2 2	1,827	tf	1,113	2 4 4	1,113
	"	2 6 0	1,825	tf	1,101	4 8 0	1,102
	"	1 5 2	1,823		"	3 9 2	1,101
	"	1 7 1	1,822	itf	1,090	4 6 2	1,090
	"	0 8 0	1,820		"	1 10 3	"
	1,767	0 6 2	1,767	tf	1,080	4 0 3	1,079
mf	1,720	3 1 1	1,726				
	"	3 3 0	"				
	"	2 6 1	1,721				
	"	0 0 3	1,720				

" Raie large ou floue.

TABLEAU IV-5. — Synthèse $5Y_2O_3 + 8TiO_2 + 6Nb_2O_5$ (5Y, 4Ti, 6Nb).
Orthorhombique $a_0 = 5,54$
$b_0 = 14,56$
$c_0 = 5,16$ Å
$a : b : c = 0,380 : 1 : 0,354.$

Les oxydes doubles de niobium, ou de tantale, et d'uranium, ne sont étudiés que depuis une dizaine d'années. Les résultats les plus importants sont ceux publiés par V..K Trunov (et Altri, 1963) avec le tantale et L.M. Kovba (et Altri 1965) avec le niobium. Ces auteurs admettent l'existence de deux composés différents de type $UMeO_5$ et UMe_3O_{10}. Le premier est orthorhombique pseudo-hexagonal. Les paramètres sont ceux d'une sous-maille orthorhombique correspondant aux réflexions les plus intenses. Ceux de la maille véritable ne sont pas établis. Ces corps présentent des raies de surstructure. Ils sont obtenus avec U_3O_8 en chauffant dans l'air aux températures indiquées dans le tableau suivant (en Å) :

	$UTaO_5$	$UNbO_5$	
	1 100 °	1 200 °	1 400 °
a.....	6,437	6,459	6,459
b.....	3,764	3,796	3,785
c.....	3,964	4,028	4,046

Le second composé est hexagonal mais il comporte également une sous-maille orthorhombique pseudo-hexagonale avec $a/b = \sqrt{3}$, et les auteurs indexent les clichés dans les deux symétries. Voici les valeurs indiquées (en Å) :

	UTa_3O_{10}	UNb_3O_{10}	
a.....	7,374	7,373	12,768
b.....	–	–	7,373
c.....	15,738	15,98	15,98

Source : MNHN, Paris

M. Gasperin (1965) a obtenu un monocristal de la même composition à partir d'un mélange répondant aux proportions Ta/U = 3. Les clichés de cristal tournant et de Weissenberg donnent les paramètres $a = 7{,}40$ et $c = 15{,}76$ Å, pour la maille hexagonale. Groupe spatial probable P 6_2 22.

Par ailleurs, avec Ta_2O_5 et UO_2 et en chauffant à 1 000° en atmosphère neutre (N_2), V.K. Trunov (et Altri, *op. cit.*) obtiennent une phase quadratique de composition UTa_4O_{12} dont les paramètres sont $a = 7{,}704$ et $c = 3{,}852$ Å. Ce corps n'a pas de correspondant avec Nb_2O_5.

Il n'existerait donc que deux composés oxydés du niobium et de l'uranium dont les compositions stoechiométriques répondent aux rapports Nb/U = 1 et 3. Quand les compositions des mélanges initiaux ne coïncident pas avec ces proportions, les auteurs observent des mélanges : U_3O_8 + $UNbO_5$ quand l'uranium est excédentaire : Nb_2O_5 + UNb_3O_{10} dans le cas contraire. Le rapport intermédiaire Nb/U = 2, constitue un cas particulier. Il forme un mélange des deux composés connus : $UNbO_5$ + UNb_3O_{10}. En fait ceux-ci ont des structures très voisines et les auteurs ne les séparent sur leurs clichés qu'à l'aide d'une chambre à focalisation de Guinier et un monochromateur à cristal de germanium.

Les résultats que nous obtenons ne concordent pas entièrement avec ceux avancés par ces auteurs.

Nous avons confectionné des mélanges répondant aux proportions suivantes : Nb/U (avec U_3O_8) = 1, 2, 8/3, 3, 4 et 5. Ils ont été chauffés à 1 300° dans l'air. Les clichés obtenus sont reportés dans le tableau IV-1, pour les 5 derniers mélanges (Nb/U = 2 à 5) et dans le tableau IV-2, pour le premier (Nb/U = 1).

Le cliché du composé orthorhombique, Nb/U = 1, ne peut être indexé qu'en doublant le paramètre *b*, indiqué par Kovba. Ceci s'explique par le fait que les auteurs n'utilisent que les réflexions les plus intenses pour calculer leurs valeurs. On trouve : $a = 6{,}445$, $b = 7{,}56$, $c = 4{,}035$ Å. Cependant, la première raie de notre cliché, $d = 5{,}9$ Å, reste inexpliquée. On constate toutefois qu'il est possible de l'interpréter, en supposant l'existence d'une maille hexagonale du type UNb_3O_{10}. Les paramètres sont alors : $a = 7{,}47$, $c = 16{,}13$ Å (ce dernier est multiple 4 du paramètre orthorhombique, $4{,}035 \times 4 = 16{,}14$). Dans cette hypothèse, la réflexion à 5,9 Å correspond à l'écartement des plans (101) [d calculé = 6,004 Å].

Le cliché du composé Nb/U = 2 est interprété avec la maille hexagonale de type UNb_3O_{10}. Les paramètres sont : $a = 7{,}40$ et $c = 15{,}98$ Å. Sa qualité ne permet pas de vérifier réellement l'existence simultanée des phases $UNbO_5$ et UNb_3O_{10}, signalée par Trunov et Kovba dans les mélanges de cette proportion (Nb/U = 2). Les structures de ces deux composés sont très voisines et seules les méthodes précises appliquées par ces auteurs permettent de déceler leur présence sur le même cliché.

Les paramètres hexagonsux du composé répondant aux proportions Nb/U = 3, $a = 7{,}38$ et $c = 15{,}96$ Å, s'accordent avec ceux déterminés par Kovba (7,373 et 15,98). Pour les proportions Nb/U = 6, ce dernier obtient un mélange de la phase UNb_3O_{10} avec Nb_2O_5. Cependant il n'a pas étudié les mélanges intermédiaires, dont les proportions sont, Nb/U = 4 et 5, comme nous l'avons fait. On voit dans le tableau IV-1 que ceux-ci donnent des clichés semblables en tous points à celui du composé Nb/U = 3. Leurs paramètres, identiques, sont : $a = 7{,}39$ et $c = 15{,}97$ Å. Les quelques raies supplémentaires, très peu intenses, qu'ils présentent, s'indexent toutes parfaitement dans la maille hexagonale proposée pour UNb_3O_{10}. Le composé Nb/U = 5, comporte une seule raie douteuse à 3,44 Å. Aucune forme connue d'oxyde de niobium ne donne de réflexion intense susceptible de prêter à confusion avec celles des composés que nous étudions ici. Par ailleurs, on voit, que le cliché du composé Nb/U = 8/3 (2,67) et celui du composé Nb/U = 5, sont pratiquement identiques bien que les proportions d'oxyde de niobium soient presque doubles dans le second.

L'observation microscopique des résidus de synthèse ne donne pas de résultats suffisamment précis pour qu'on puisse en tenir compte de manière absolue. Tous nos produits apparaissent également homogènes. Cependant quelques cristallites d'apparence étrangère se forment toujours plus ou moins abondamment selon les cas. Ceci toutefois n'est pas une particularité des mélanges dans lesquels le niobium serait excédentaire. En fait, ils apparaissent aussi bien dans les mélanges Nb/U = 1 ou 3, que dans les autres et illustrent surtout à notre avis, la difficulté d'obtenir des réactions homogènes.

Source : MNHN, Paris

h k l	*Nb U = 2* $a = 7{,}40$ $c_0 = 15{,}98$ $c/a = 2{,}159$			*Nb/U = 8/3* $a_0 = 7{,}41$ $c_0 = 15{,}99$ $c/a = 2{,}158$			*Nb U = 3* $a_0 = 7{,}38$ $c_0 = 15{,}96$ $c/a = 2{,}162$			*Nb U = 4* $a_0 = 7{,}39$ $c_0 = 15{,}97$ $c/a = 2{,}162$			*Nb U = 5* $a_0 = 7{,}39$ $c_0 = 15{,}97$ $c/a = 2{,}162$		
	i	*d* mesuré	*d* calculé	*i*	*d* mesuré	*d* calculé	*i*	*d* mesuré	*d* calculé	*i*	*d* mesuré	*d* calculé	*i*	*d* mesuré	*d* calculé
101	tf	5,9	5,948	f	5,9	5,956	f	5,90	5,993	f	5,9	5,940	tf	5,9	5,940
102	tf	4,9	5,000	f	5,0	5,005	f	4,95	4,988	f	4,9	4,994	tf	4,9	4,994
004	F	3,9	3,996	mF	3.99	3,997	F	3,97	3.990	mF	3,98	3,995	F	3,95	3,995
110			–			–			–			–	ttf	3,70	3,695
111			–	tf	3,59	3,609	tf	3,58	3,596			–	ttf	3,62	3,600
104			–			–			–			–	ttf	3,44?	3,387
112			–	tf	3,36	3,362	tf	3,34	3,349			–	ttf	3,32	3,353
200	TF	3,18	3,204	TF	3,20	3,208	TF	3,18	3,195	TF	3,20	3,200	TF	3,18	3,200
113			–	f	3,03	3,042	tf	3,02	3,032	tf	3,02	3,035	ttf	3,01	3,035
204	F	2,48	2,500	F	2,500	2,502	F	2,48	2,494	F	2,49	2,497	F	2,48	2,497
106			–	tf	2,453	2,461	ttf	2,44	2,454			–			–
211	tf	2,38	2,395	f	2,394	2,398	f	2,385	2,388	f	2,38	2,392	tf	2,38	2,392
212	tf	2,30	2,318	f	2,315	2,321	f	2,310	2,312	f	2,31	2,315	tf	2,30	2,315
213	tf	2,19	2,205	f	2,208	2,208	f	2,198	2,199	f	2,19	2,202	tf	2,19	2,202
107	tf	2,14	2,150	f	2,151	2,151	f	2,150	2,147	f	2,15	2,149	tf	2,14	2,149
214			–			–			–			–	ttf	2,07	2,069
302			–			–			–			–		//	2,061
206			–			–			–	ttf	2,04	2,046	ttf	2,03	2,046
008	f	1,99	1,998	mf	1,996	1,999	f	1,990	1,995	mf	1,995	1,996	mf	1,995	1,996
117			–	ttf	1,940	1,940	tf	1,935	1,939			–	ttf	1,940	1,941
108			–			–						–	ttf	1,905	1,906
220	mf	1,845	1,850	mF	1,849	1,852	mF	1,845	1,845	mF	1,845	1,847	mF	1,845	1,847
216			–	tf	1,792	1,792	tf	1,788	1,788	tf	1,790	1,790	ttf	1,785	1,790
311			–	ttf	1,768	1,769	ttf	1,760	1,760			–			–
312	tf	1,735	1,734	ttf	1,735	1,737	ttf	1,730	1,730			–			–
208	mf	1,690	1,695	m	1,695	1,696	mF	1,692	1,692	mF	1,695	1,694	mF	1,695	1,694
224	f	1,672	1,679	m	1,678	1,681	mF	1,672	1,674	mF	1,675	1,677	mF	1,675	1,677
217			–	f	1,661	1,663	mf	1,655	1,656			–			–
400	f	1,596	1,602	mf	1,602	1,604	mf	1,595	1,597	m	1,595	1,600	m	1,593	1,600
0010		//	1,598		//	1,599		//	1,596		//	1,597		//	1,597
402			–	ttf	1,577	1,573						–			–
209			–		1,551	1,554				tf	1,555	1,552	ttf	1,553	1,552
1010			–		//	1,551					//	1,549		//	1,549
404	f	1,483	1,487	mf	1,487	1,489	mf	1,482	1,483	mf	1,485	1,485	m	1,482	1,485

TABLEAU IV-1. — Synthèse des mélanges $xNb_2O_5 + yU_3O_8$ désignés par le rapport : $\frac{\text{nombre d'atomes Nb}}{\text{nombre d'atomes U}}$ chauffés à 1 300° dans l'air. Refroidissement 100°/24 h. Hexagonal.

Source : MNHN, Paris

i	d mesuré	$h\ k\ l$	d calculé	i	d mesuré	$h\ k\ l$	d calculé
tf	5,9?			mf	1,241	2 0 3	1,241
tf	4,90	1 1 0	4,901	tf	1,228	5 0 1	1,228
F	4,01	0 0 1	4,035		//	4 4 0	1,226
F	3,23	2 0 0	3,222	ttf	1,201	0 6 1	1,203
F	2,52	1 2 1	2,537	f	1,185	0 3 3	1,186
	//	0 3 0	2,520		//	1 6 1	1,182
	//	2 0 1	2,519	ttf	1,174	2 6 0	1,174
tf	2,06	3 1 0	2,067		//	4 4 1	1,173
mf	2,01	0 0 2	2,017	ttf	1,148	5 3 0	1,148
f	1,890	0 4 0	1,890	ttf	1,133	2 5 2	1,133
f	1,870	3 2 0	1,868	f	1,096	0 4 3	1,096
TF	1,711	0 4 1	1,712	f	1,090	3 2 3	1,091
	//	2 0 2	1,710	tf	1,056	1 6 2	1,054
f	1,695	3 2 1	1,695	tf	1,050	3 6 1	1,050
f	1,630	2 4 0	1,630	tf	1,039	3 3 3	1,039
tf	1,575	4 1 0	1,576		//	6 0 1	1,038
	//	0 3 2	1,575	"ttf	1,010	0 0 4	1,009
ttf	1,530	1 3 2	1,530	"ttf	0,980	5 5 0	0,9809
f	1,510	2 4 1	1,512	f	0,964	4 6 1	0,9638
ttf	1,495	4 0 1	1,496		//	1 1 4	0,9637
f	1,380	0 4 2	1,379	tf	0,930	5 0 3	0,9305
f	1,370	3 2 2	1,371	ttf	0,922	7 0 0	0,9207
tf	1,345	0 3 3	1,345	tf	0,912	3 0 4	0,9131
mf	1,268	2 4 2	1,268		//	1 8 1	0,9108

TABLEAU IV-2. — Synthèse $3Nb_2O_5 + 2U_3O_8$ (Nb/U = 1) chauffé à 1 300° dans l'air. Refroidi 100°/24 h.

Orthorhombique $a_0 = 6{,}445$ Å
$b_0 = 7{,}56$ Å
$c_0 = 4{,}035$ Å
$a : b : c = 0{,}852 : 1 : 0{,}534$.

Ces remarques conduisent à envisager l'existence d'une série de composés non stœchiométriques mais cette hypothèse ne s'accorde pas avec le fait que les paramétres des différents composés sont pratiquement invariables. Il est en tous cas permis de se demander si le composé stœchiométrique répond bien aux proportions Nb/U = 3.

Quoi qu'il en soit, les composés dont nous avons réalisé la synthèse, ne peuvent pas servir de référence à la bétafite sous les deux formes hexagonale ou orthorhombique. On a donc recherché leur transformation éventuelle à des températures différentes de celle adoptée ici (1 300°). Après chauffage à 1 600°, les mélanges correspondant aux rapports Nb/U = 3 et 4, donnent aux rayons X des clichés de poudre à peu près identiques, présentant principalement les raies d'une phase de type pyrochlore. La phase hexagonale déjà connue est également présente, quoique très probablement en faible proportion.

Ainsi, il semble bien que nos composés subissent au-dessus de 1 300°, une transformation dont il faudrait bien pouvoir expliquer pourquoi elle ne s'est effectuée que partiellement. Malheureusement il ne nous a pas été possible de reprendre ces expériences ni de les étendre aux autres composés de rapport Nb/U = 1, 2, 8/3 et 5, l'installation qui nous a permis d'atteindre ces températures élevées dans l'air ayant subit des dommages que nous ne sommes pas encore en mesure de réparer.

Il existe un tantalate d'uranium de type pyrochlore dont la composition incertaine peut être rapportée soit à $U_2Ta_2O_7$, soit à UTa_2O_7 (M. Gasperin, 1960, p. 9). Mais, en admettant qu'un

Source : MNHN, Paris

de ceux-ci, rigoureusement stœchiométrique, s'est constitué lors du chauffage de nos mélanges à 1 600°, de l'oxyde de niobium excédentaire aurait dû s'individualiser au lieu de la phase hexagonale niobo-uranifère. Il est vraisemblable qu'on se trouve en présence d'une transformation inachevée. Cependant, l'existence d'un composé oxydé à uranium et niobium (ou tantale) de type pyrochlore est probable et la question qui se pose pour nous est de savoir s'il est légitime de l'identifier à la bétafite, alors admise comme niobate d'uranium isostructural avec le pyrochlore. A notre avis, l'existence dans ce minéral, de titane en fortes proportions, interdit dans l'état actuel des choses, une telle conclusion. On a vu que dans des conditions semblables cet élément joue un rôle essentiel dans la structure de l'euxénite et son rôle de remplaçant du niobium dans la bétafite ne peut être retenu en l'absence de preuve réelle.

IV-3. Action du calcium sur les niobotantalates métamictes

Nous nous proposons d'apporter dans ce paragraphe, quelques arguments concernant les relations existant entre le pyrochlore et la bétafite.

On a dit qu'un point de vue s'affirme actuellement tendant à rapprocher sinon à confondre les deux espèces. On peut exprimer celui-ci de la façon suivante :

Les cristaux de pyrochlore et de bétafite ont une parenté morphologique certaine. La définition du premier (et des minéraux de son groupe, jusqu'au microlite, pôle tantalifère) comme niobate de calcium est confirmée par la synthèse du composé $Ca_2Ta_2O_7$, Fd3m, a_0 = 10,37 Å. réalisée par Byström (1945). Par ailleurs, on a vu que l'existence d'un niobate (ou tantalate) d'uranium de même type structural est, bien que non définie dans ses détails, pratiquement établie. Ce dernier peut s'exprimer de plusieurs façons et notamment sous la forme UTa_2O_7, dans laquelle, l'uranium tétravalent assume le rôle de 2 calciums divalents pour assurer la neutralité de l'ensemble, avec comme conséquence, l'occupation de la seule moitié des sites « A » disponibles. Dans les niobotantalates métamictes, le calcium et l'uranium se remplaçent mutuellement en faibles proportions toutefois, en raison de leurs rayons ioniques pratiquement identiques. Mais, dans un type de structure tel que nous l'imaginons ici, rien n'empêche de supposer que le remplacement puisse s'établir en toutes proportions et même de façon continue, comme cela se produit, du pyrochlore au microlite, pour le niobium et le tantale.

C'est pour vérifier ce point de vue que M. Gasperin (1960, p. 13) fut amené à tenter la synthèse d'un mélange constitué de bétafite pulvérisée et de CaO. La composition moyenne du pyrochlore peut effectivement s'identifier à celle d'une bétafite à laquelle on aurait ajouté 15 groupements CaO, soit 18 % en poids. L'échantillon choisi, recristallisant auparavant en un mélange de 3 phases connues : pyrochlore + rutile + niobate d'uranium hexagonale, se transforme intégralement en pyrochlore en présence de CaO. Le résultat est le même avec la quantité correspondante de $CaCO_3$.

A notre avis la solution de ce problème ne doit pas être recherchée sur la seule base de considérations d'ordre cristallographique ou cristallochimique, mais également en faisant intervenir des critères d'ordre géochimique concernant la nature même du milieu de formation, auxquels nous avons déjà fait allusion.

Partant de ce point de vue, nous avons étendu l'expérience de M. Gasperin aux espèces, fergusonite, euxénite et samarskite.

La démarche n'est plus ici la vérification des différences caractérisant les compositions de plusieurs espèces, mais simplement d'expérimenter l'action d'un élément sur ces dernières. Aussi nous sommes nous contentés d'ajouter des proportions quelconques et volontairement faibles de CaO, fixées à 8 % en poids.

Quand nous avons voulu étudier les effets d'apports de calcium sous forme de carbonate, qui est celle sous laquelle on trouve cet élément dans les gisements dont nous avons parlé, on a conservé cette même valeur de 8 %, soit à peu de chose près moitié moins en calcium qu'avec CaO.

Le produit choisi, CaO ou CO_3Ca, est mélangé intimement avec le minéral, chauffé dans l'air à la température indiquée et refroidi lentement, le tout dans les conditions déjà adoptées pour les synthèses. Voici les résultats :

Sauf mention particulière, tous les échantillons proviennent de Madagascar.

Source : MNHN, Paris

1. *Fergusonite, Ranomafana,* n° 120.201 ;

avec CO_3Ca, chauffée à 1 100° ;
Donne : pyrochlore, $a_0 = 10{,}23$ Å, plus une phase nettement plus faible de type euxénite.

2. *Euxénite, Sambaina, n° 139.211*

avec CaO, chauffée à :
850°, pyrochlore, $a_0 = 10{,}35$ Å
euxénite, raies pâles
rutile, raie principale (110) assez forte.
1 100°, pyrochlore, $a_0 = 10{,}30$ Å
euxénite, quelques raies très affaiblies
1 380°, pyrochlore intégral, $a_0 = 10{,}31$ Å
avec CO_3 Ca, chauffée à 1 100°,
pyrochlore, $a_0 = 10{,}26$ Å
plus quelques raies très pâles inconnues.

3. *Euxénite, Samiresy, n° 111.520*

avec CaO, chauffée à 1 100°,
pyrochlore intégral, $a_0 = 10{,}29$ Å

4. *Euxénite, Ambatofotsikely, n° 115.39*

avec CO_3Ca, chauffée à 1 100°,
pyrochlore, $a_0 = 10{,}27$ Å
rutile, raies très affaiblies
euxénite, raies très affaiblies

5. *Euxénite, Masindray*

avec CO_3Na, 10 %, chauffée au four solaire
refroidissement rapide
pyrochlore, $a_0 = 10{,}27$ Å
rutile, raies affaiblies

6. *Samarskite, Caroline du Nord, n° 78.137.*

avec CaO, chauffée à :
850°, pyrochlore, $a_0 = 10{,}38$ Å
quelques raies faibles non identifiées
1 100°, pyrochlore, $a_0 = 10{,}33$ Å
quelques raies faibles non identifiées
1 380°, pyrochlore intégral, $a_0 = 10{,}31$ Å

7. *Bétafite, Fefena, n° 114.619*

avec CO_3Ca, chauffée à 1 100°
pyrochlore intégral, $a_0 = 10.32$ Å

8. *Bétafite, Fiadana, n° 121.262*

avec CO_3Ca, 18 %, chauffée à :
850°, pyrochlore, $a_0 = 10{,}34$ Å
rutile, raies intenses
1 100° et 1 380°
pyrochlore, $a_0 = 10{,}30$ Å
raies assez intenses d'un corps non identifié.

Source : MNHN, Paris

Nous n'avons pas poursuivi ces expériences mais il est certain qu'il existe pour chaque échantillon, une quantité de calcium, et des conditions de traitement optimales susceptibles d'amener sa transformation intégrale en pyrochlore.

La constitution de pyrochlore par apport de calcium n'est donc pas un caractère particulier à la bétafite, mais s'étendant à la plupart des niobotantalates métamictes. Il ne peut par conséquent pas contribuer à établir l'identité de ces deux espèces.

Le corollaire de cette propriété peut être l'incompatibilité du calcium et des niobotantalates métamictes autres que le pyrochlore. C'est ce que nous tenterons de vérifier dans le chapitre réservé au contexte géologique de ces minéraux.

Source : MNHN, Paris

CHAPITRE V

ÉTUDE MORPHOLOGIQUE DES CRISTAUX

Quand on compare les propriétés cristallographiques des produits résultant de la recristallisation des niobotantalates métamictes ou celles des composés synthétiques qu'on peut leur rapporter, avec la morphologie des cristaux, l'habitude a été prise d'utiliser sans vérification les données rassemblées sur ce sujet par quelques auteurs de la fin du siècle dernier ou du début de celui-ci.

Cette démarche, qui fut favorable à R. J. Arnott (*op. cit.*, 1950) dans son travail sur l'euxénite, est cependant à l'origine de l'erreur de T. F. W. Barth (*op. cit.*, 1926), identifiant le produit de recristallisation des fergusonites sur la base d'un rapport d'axes qui se révèle finalement incertain.

Il nous a donc semblé utile de discuter les résultats actuellement admis dans ce domaine en les complétant, chaque fois que la possibilité s'en est offerte, par nos propres observations.

Les principaux travaux que nous mentionnerons dans ce chapitre concernent presque tous les cristaux du bouclier nordique qui semblent, d'une manière générale, être les plus parfaits. On verra malheureusement que cette chance relative ne nous a que très rarement souri.

Les imperfections des cristaux sont en général telles, qu'elles interdisent de mesurer la position angulaire des faces. Dans quelques cas favorables cependant, elles sont suffisamment atténuées pour que la mesure soit possible.

Ces imperfections sont d'un type particulier aux niobotantalates métamictes. Elles consistent en véritables déformations provoquées par l'expansion réticulaire faisant suite à la métamictisation. Dans les cas d'altération prononcée, les effets de cette expansion sont en outre aggravés par l'apparition des craquelures internes garnies de produits secondaires. De plus, à part les déformations proprement dites, les faces limitant les cristaux sont recouvertes par leur croûte d'altération dont la rugosité peut être accentuée.

Seuls les cristaux exempts de déformations sont mesurables. La présence des rugosités et celle de « ressauts » traduisant des discontinuités de croissance ne sont finalement pas gênantes.

On peut alors utiliser le goniomètre à réflexion selon la méthode adoptée par P. Schei (cf. paragraphe Fergusonite). On colle de petits morceaux de lames « couvre objet » pour avoir des faces réfléchissantes. Chaque mesure est répétée trois fois en détachant puis réadaptant chaque fois les plaquettes de manière à compenser les erreurs dues à leur mise en place. On utilise la valeur moyenne pour les calculs et on spécifie l'écart entre les valeurs minimales et maximales. On précisera les cas où nous aurons dû nous contenter du goniomètre d'application.

V-1. Le pyrochlore

Cubique. Les cristaux des différentes variétés de ce groupe sont très souvent, sinon le plus souvent, de très petite taille : 2 à 3 mm dans leur plus grande dimension; parfois jusqu'à 5 ou 10 mm, mais parfois beaucoup plus gros. Ils se présentent donc, en général, avec un degré de perfection très supérieur à celui des autres espèces de niobotantalates métamictes.

Les plus parfaits d'entre eux sont ceux que l'on trouve dans les carbonatites d'Afrique équatoriale ou des pays scandinaves dont on peut les extraire facilement par attaque chlorhydrique.

Source : MNHN, Paris

Leurs faces, bien que ternes, sont parfaitement nettes et planes. J'ai effectué quelques mesures sur de tels cristaux dans le but d'éprouver la méthode consistant à munir les faces de petites plaquettes de verre pour en mesurer les angles au goniomètre à réflexion. L'écart entre la valeur angulaire théorique et la valeur mesurée se situe selon les cas, entre 5′ et 10′.

La forme la plus courante est celle de l'octaèdre (111), parfois seule, le plus souvent combinée avec celle du cube (100), du tétragonotrioctaèdre (211) ou moins souvent, du rhombododecaèdre (110). Des faciès plus compliqués, comportant l'association de toutes ces formes avec, parfois, d'autres moins fréquentes, comme (311) et (221), se rencontrent également assez souvent.

Quoi qu'il en soit, (111) est toujours présente et (100) presque toujours. Ainsi que nous allons le voir, le faciès des minéraux du groupe du pyrochlore est donc sensiblement différent de celui de la bétafite proprement dite.

V-2. La bétafite

Le faciès sous lequel on la rencontre presque toujours est celui résultant de la combinaison de l'octaèdre (111) et du rhombododécaèdre (110). A. Lacroix (1922, t. I, p. 380) mentionne l'existence commune de (111) seule, mais nous n'avons pour notre part, jamais retrouvé de tel cristaux qui doivent être exceptionnels. On trouve par contre assez souvent des octaèdres comportant la forme (110) extrêmement peu développée, au point de disparaître par endroit, absorbée par l'usure ou la déformation des arêtes de l'octaèdre. Ceci ne peut d'ailleurs surprendre, puisque ces minéraux sont parmi les plus altérés et les plus imparfaits qu'il soit dans la famille des niobotantalates métamictes. Toutefois, un examen un peu attentif montre bien l'existence de la forme (110).

D'autres faciès existent, comportant notamment l'apparition des formes (100) et (311), d'ailleurs peu développées, mais on doit constater qu'ils sont rares.

Deux autres types de faciès d'une fréquence non négligeable se rencontrent également. Ce sont ceux des cristaux tabulaires et des cristaux pseudoquadratiques déjà signalés par A. Lacroix (*op. cit.*, p. 381-382).

Les cristaux tabulaires.

Ils résultent du développement inhabituel de deux faces parallèles. On distingue trois types principaux suivant la direction d'aplatissement. Tous comportent la combinaison (111) (110), seule dans deux cas et accompagnée de la forme (100) dans un autre.

1. Suivant (100) (fig. V-1), avec (111) et (110). Pratiquement on ne constate l'apparition de (100) que dans les cristaux de ce genre;

2. Suivant (110) (fig. V-2), avec (111) faiblement développée;

3. Suivant (111) (fig. V-3), avec (110) moins développée. Ici la seconde forme se présente avec un ensemble de faces hémiédriques.

Par ailleurs, on constate que ces derniers cristaux reposent toujours à plat sur des lames de clivage de mica noir. Ce mode d'association avec le mica, par couches successives de très faible épaisseur, est très fréquent chez la bétafite alors qu'il est inconnu chez les autres niobotantalates métamictes. Dans ce cas particulier, il y a donc coïncidence entre l'axe ternaire du cube et l'axe de symétrie pseudosenaire du mica, mais il est impossible de vérifier s'il y a coïncidence d'orientation autour de l'axe commun, entre le plan (001) du mica et le plan (111) de la bétafite. D'autre part, l'association mica-bétafite existe également dans les octaèdres réguliers et dans ce dernier cas la position exacte des lames de clivage ne peut, en fait, être certifiée en raison de la déformation des cristaux, compliquée en outre par leur groupement sans orientation préférentielle. Ainsi les lames de mica semblent parfois parallèles à une face du cube, parfois à un plan (111) et même (110).

Source : MNHN, Paris

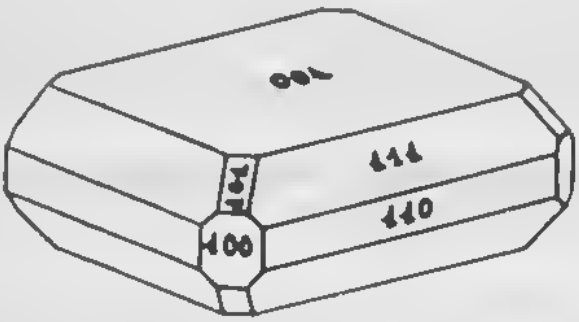


FIG. V-1. — Bétafite, ambatofotsy, (Mad.) n° V-779.B.

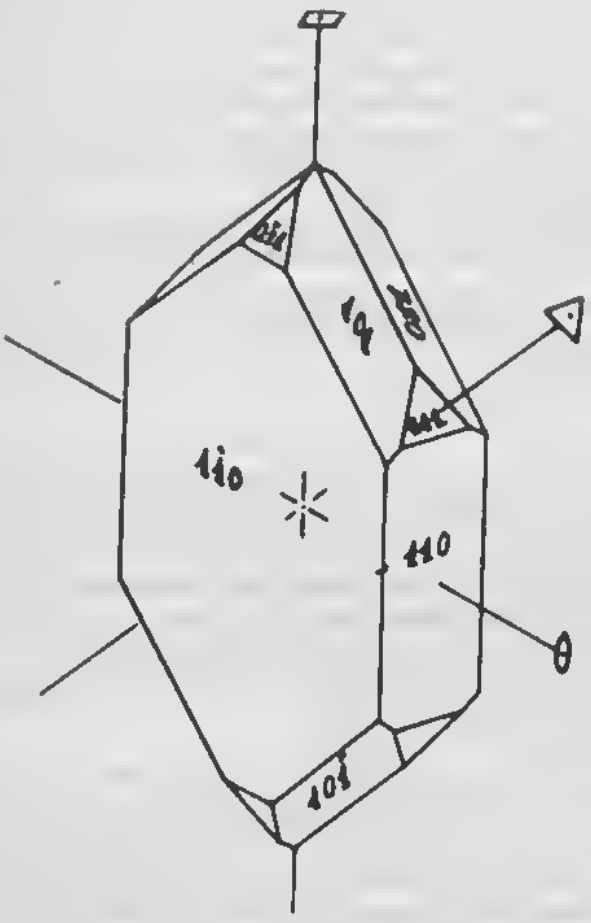


FIG. V-2. — Bétafite, Madagascar, n° V-2578.B

Source : MNHN, Paris

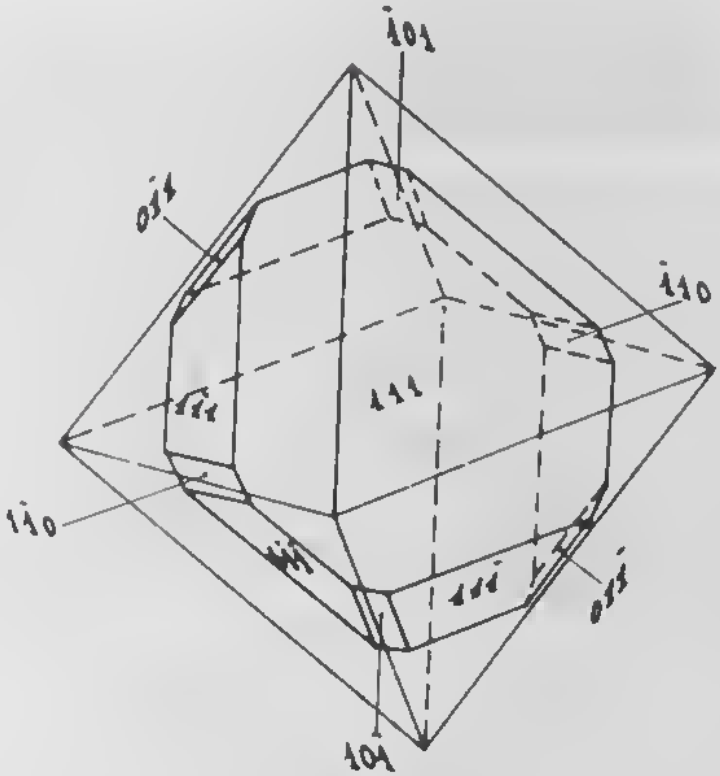


FIG. V-3. — Bétafite ambatofotsy. (Mod.) n° V-800.B

Les déformations et les cristaux pseudoquadratiques.

Nous avons dit que les cas favorables à la mesure suffisamment précise des angles interfaciaux étaient extrêmement rares chez les niobotantalates métamictes, mis à part les petits cristaux du groupe du pyrochlore.

Il s'ensuit que l'appartenance de la bétafite à la symétrie cubique pouvait surtout être déduite du seul aspect de ses cristaux les plus fréquents, combinant les formes (111) et 110. En réalité, il aurait pu se faire, et l'observation des cristaux que nous appelons « pseudoquadratiques », après A. Lacroix, va nous le démontrer, que ces cristaux aient possédé une symétrie quadratique avec un rapport d'axes (c/a) voisin de 1. D'autant plus que l'appartenance à la symétrie hexagonale du niobate d'uranium supposé à tort comparable à la bétafite dans sa composition n'a été démontrée qu'assez récemment. Auparavant, recherchant l'existence d'une identité structurale éventuelle entre ce composé et la bétafite, il était évident que nous devions le faire dans la symétrie cubique ou, tout au moins, quadratique.

Une coïncidence fâcheuse permettait de le faire à une raie près, dans un excellent cliché de poudre en comportant près de 80. Nous nous sommes trouvés ainsi égarés pendant quelque temps sur une voie qu'il est possible maintenant de déclarer fausse. Nous avons trouvé dans la collection du Muséum une série de très petits cristaux de bétafite (Ambatofotsy, Madagascar n° M. 114-620) dont un absolument parfait a donné au goniomètre à réflexion une valeur supérieure de seulement 4′ à la valeur convenable.

Outre les déformations véritables, qui de toutes façons n'enlèvent pas aux cristaux de bétafite cet aspect « ramassé » propre aux cristaux cubiques, certains parmi eux présentent un allongement ou, inversement, un tassement selon un axe quaternaire, qu'il est absolument impossible d'expliquer par l'intervention de contraintes mécaniques postérieures à la formation du minéral.

A. Lacroix (*op. cit.*, t. I, p. 382) décrit un de ces cristaux « allongés », en provenance de Madiomby (Madagascar). Il est conduit, pour lui conserver la symétrie cubique, à l'interpréter comme résultant de la combinaison du tétrahexaèdre (320) avec le trigonotrioctaèdre (332).

Source : MNHN, Paris

En outre, apparaissent considérablement développées, les quatre faces du rhombododécaèdre (110) en zone autour de l'axe quaternaire du cristal dipyramidal ainsi constitué. Ces trois formes associées ne comportent chacune que le tiers de leurs faces.

Nous avons trouvé dans la collection Vésignié un cristal du même genre, d'environ 6 cm de hauteur; son origine, malgache, n'est pas autrement précisée (fig. V-4).

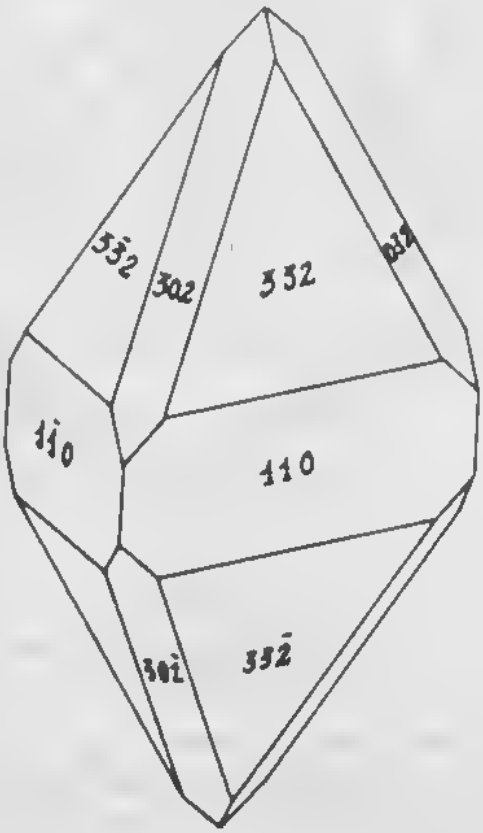


Fig. V-4. — Bétafite, Madagascar, n° V-842.B,

Les données de l'examen géométrique des faces, à l'aide d'un goniomètre d'application, s'accordent raisonnablement avec l'hypothèse de Lacroix. Il n'est pas possible de faire de véritables mesures mais on peut affirmer que l'appréciation est suffisante pour interdire la confusion avec d'autres formes, si on est bien en présence de la symétrie cubique.

Par ailleurs, cette hypothèse peut trouver sa confirmation dans l'existence des cristaux d'aspect « tassé ». Un de ceux-ci, également trouvé dans la collection Vésignié, est représenté par la figure V-5. Sa base carrée à 7 cm de côté. L'examen de ses formes, à l'aide du goniomètre

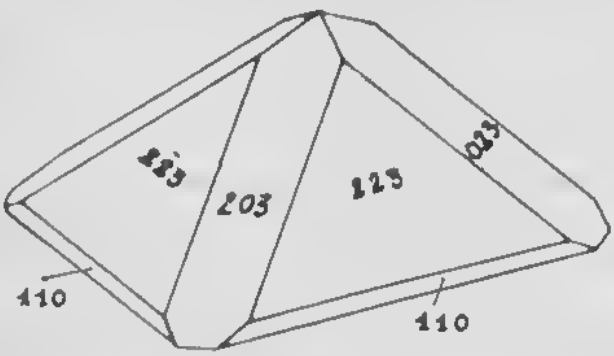


Fig. V-5. — Bétafite Madagascar, n° V-770.B.

Source : MNHN, Paris

d'application, montre que le type « allongé » et le type « tassé » constituent en quelque sorte deux aspects complémentaires de la même combinaison de formes. En effet, si on admet que ce cristal correspond bien à la description que nous en donnons, c'est à dire combinaison du tétrahexaèdre (320) et du tétragonotrioctaèdre (223), l'angle au sommet, calculé, formé par deux faces opposées de la première forme, est égal à 112 °38′. On mesure au goniomètre d'application une valeur comprise entre 111° et 113°.

Ajoutons que ces deux cristaux correspondent bien à la bétafite par leurs autres caractères identifiables. Comportement à l'A.T.D. et à l'analyse thermopondérale. Diagramme de rayons X sur les phases cristallines obtenues par chauffage à 1 000°.

Ainsi les formes (111), (311), (100) et (110) sont communes à la bétafite et au pyrochlore. (100) cependant n'est vraiment fréquente que dans le pyrochlore alors qu'elle n'apparaît que dans certains faciès tabulaires de la bétafite. (110) à son tour, n'est constante que dans les bétafites, et les pyrochlores en sont souvent dépourvus.

(211) et (221), régulièrement développées dans le pyrochlore, sont inconnues dans la bétafite.

L'association de (320) avec (223) ou (332) incomplètes pour autant que le cas soit vérifié, apparaît exceptionnellement dans la bétafite. Même régulièrement développée on n'en a jamais signalé l'existence dans le pyrochlore.

Toutes ces formes appartiennent à l'holoèdrie. Il est impossible de fonder sur leur existence la moindre distinction d'ordre structural. Il est évident qu'on peut supposer que bétafite et pyrochlore sont isostructuraux mais rien ne permet de l'affirmer sur la base de la morphologie.

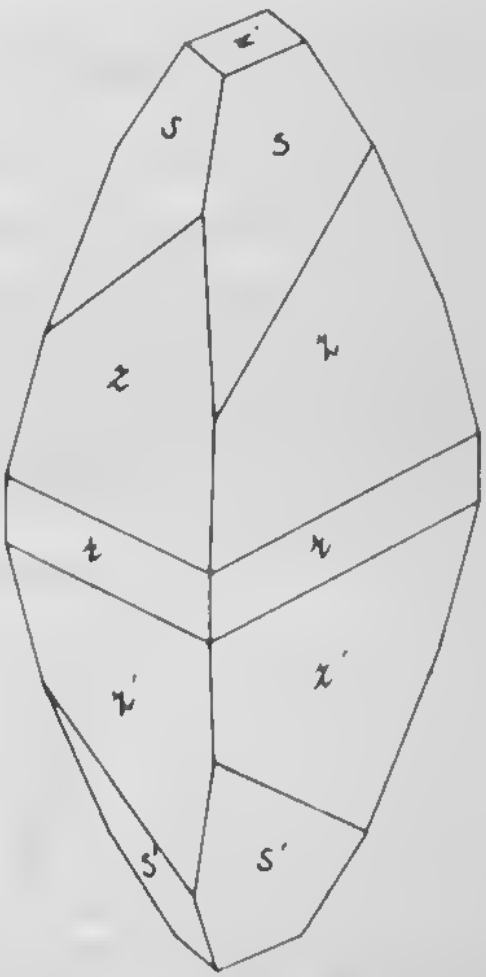


FIG. V-6. — Fergusonite, d'après Hisdinger.

Source : MNHN, Paris

V-3. La fergusonite

Il ne nous apas été possible d'observer directement de bons cristaux de cette espèce. Paradoxalement même, puisque la fergusonite est, parmi les niobotantalates métamictes, l'espèce la moins hermétique (cristaux partiellement anisotropes, composition aisément interprétable et synthèse facile), ses imperfections morphologiques sont telles que la seule reconnaissance des formes proposées par les auteurs anciens est impraticable avec les échantillons dont nous disposons. Nous ne pourrons donc qu'interpréter les données de la littérature dont voici les éléments importants.

Haidinger (1826) est le premier auteur à décrire un cristal de fergusonite. Nous reproduisons un de ceux-ci dans la figure V-6, avec sa projection horizontale (fig. V-7).

Des valeurs qu'il donne, on tire l'angle des normales aux faces avec la normale au pinacoïde noté i :

s = 64°30′;
z = compris entre 79° et 85°.

Il résulte de l'observation que l'angle réel de z est plus proche de la plus faible de ces valeurs. En outre, l'auteur donne l'angle α (fig. V-7), proche de 11°. Les mesures ont été effectuées au goniomètre d'application.

Brooke H. J. et Miller W. H. donnent dans leur manuel de minéralogie (1852) des valeurs évidemment corrigées, concernant un cristal du Groënland dont ils tirent l'indexation dans la symétrie quadratique :

$$i = (001),\ s = (111),\ z = (321),\ r = (320).$$

Le rapport d'axes (c/a), déduit de ces données, est égal à 1,464. Les formes de z et r sont hémiédriques. Aucun renseignement n'est donné concernant la précision et la méthode employées pour effectuer les mesures.

Il faut attendre P. Schei (1905) pour pouvoir apprécier l'exactitude des mesures. Pour résumer, les combinaisons de formes rencontrées dans la fergusonite, en adoptant l'indexation donnée par Brook et Miller sont les suivantes :

(321) et (001), dans l'ordre d'importance décroissant du développement, constantes, rarement seules.

Le plus souvent ces deux formes sont combinées avec (111) et (320). Cette dernière peut être absente ou au contraire acquérir un développement extrêmement important comme sur certains cristaux de Madagascar, décrits par A. Lacroix (1922, t. I, p. 372).

En outre, P. Schei signale sur les cristaux norvégiens qui ont fait l'objet de son travail, l'apparition de (311) très peu développée, conjointement avec toutes les autres formes sauf (320). Il ne donne finalement de précisions que sur (111) et (311), et passe (321) sous silence, s'en tenant à son sujet à l'appréciation de Haidinger et à l'interprétation de Brooke et Miller.

L'auteur a opéré sur quatre cristaux de 2 à 3 mm d'épaisseur, aux faces assez nettes. Ici il ne mesure que (111). On mesure chacun des quatre angles formés par les quatre faces prises deux à deux, de la forme, et on ne retient que la moyenne.

L'opération est répétée trois fois dans les conditions spécifiées en introduction.

Voici les résultats :

N° du cristal	1re	2e	3e	Moyenne
I	78° 57′	78° 48′	79° 0′	78° 55′
II	79° 6′	79° 0′	78° 52′	78° 59′
III	79° 3′	79° 6′	79° 7′	79° 5′
IV	79° 27′	79° 9′	79° 1′	79° 12′

donnant comme moyenne générale 79°3′ ou ρ = 64°10′, dont l'auteur tire le rapport d'axes, c/a = 1,4605; ajoutant toutefois que rien ne permet de penser que cette valeur est plus proche de la réalité que celle donnée par Brooke et Miller (1,4643).

Source : MNHN, Paris

Ceci est d'autant plus vrai, qu'en raison du grand nombre d'ions de remplacement inclus dans la composition des niobotantalates métamictes, dont les proportions varient d'ailleurs avec l'échantillon, il est inutile de vouloir préciser le rapport d'axes de l'espèce au-delà de la deuxième décimale. En fait, si on néglige la moyenne générale dont la recherche est injustifiée, chaque cristal possède son propre paramètre, variant dans le cas présent de 1,45 à 1,47, restituant ainsi une image plus sûre de la réalité.

Il est en outre à regretter que l'auteur se soit trouvé dans l'impossibilité de contrôler ses valeurs à l'aide de la forme (321) pourtant très développée. L'expérience que nous avons de ces cristaux nous incline à penser que ces résultats auraient entraîné la recherche d'une moyenne supplémentaire.

En ce qui concerne la forme (311), P. Schei n'en tire que quelques mesures, juste suffisantes pour en vérifier l'indexation à l'aide des valeurs trouvées sur (111).

On sait que la seule phase cristalline connue, susceptible de s'identifier à la fergusonite avant sa métamictisation, est celle dont l'existence a été révélée par les échantillons anisotropes, restituée en outre par les échantillons métamictes chauffés au-dessous de 800° et retrouvée également dans le niobate d'yttrium de synthèse vers cette température par Rooksby et White (*op. cit.*, 1963).

Cette phase cristallise dans la symétrie quadratique avec un rapport d'axes (c/a) voisin de 2,10.

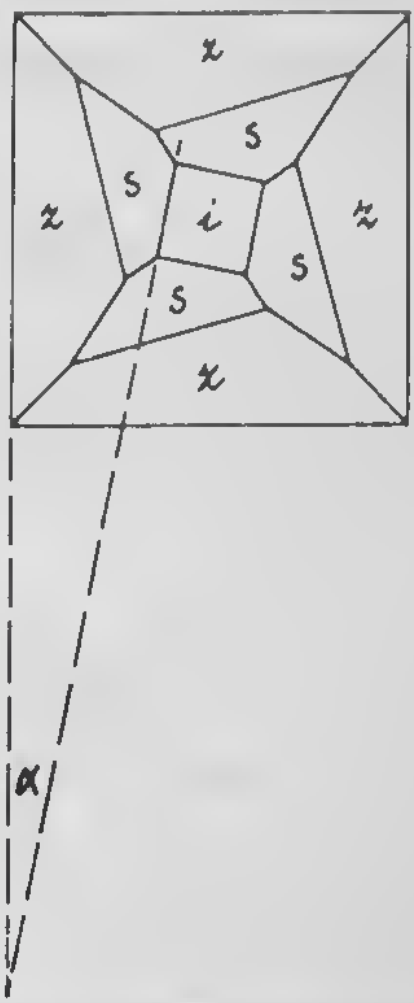


FIG. V-7. — Fergusonite, d'après Haidinger.

Source : MNHN, Paris

Il est facile d'accorder en définitive cette valeur aux cristaux de fergusonite en opérant une rotation de 45° autour de l'axe quaternaire. Dans le cas des cristaux norvégiens décrits plus haut le rapport se trouve alors compris entre 2,05 et 2,08.

Les formes identifiées par Brooke et Miller se transforment alors de la manière suivante :

$c/a \sim 1{,}46$	$\longmapsto$	$c/a \sim 2{,}10$
001	$\longmapsto$	001
111	$\longmapsto$	101
320	$\longmapsto$	510
321	$\longmapsto$	511
311	$\longmapsto$	211

Il faut ajouter qu'en adoptant le rapport d'axes 2,10, l'indexation de (511) et celle par conséquent de (510) sont remises en cause. L'angle α (fig. V-7) proche de 11°, étant plutôt apprécié que mesuré, il peut admettre une erreur de 3° le portant ainsi à 14 ° par exemple, valeur correspondant aux plans (411) et (410).

Quoi qu'il en soit, à part (001) et (101) apparaissant très faiblement, aucun des autres plans ainsi indexés ne donne de réflexion aux rayons X. Il faut donc constater que, dans l'état actuel des choses, l'étude morphologique ne permet pas de confirmer ni d'infirmer la structure quadratique proposée pour la fergusonite.

V-4. L'euxénite

Orthorhombique, $a : b : c = 0{,}3788 : 1 : 0{,}3527$ (W. C. Brogger, 1906), Penn (R. J. Arnott, 1950).

Ici, l'accord entre la morphologie des cristaux et la phase cristalline obtenue par chauffage du minéral aux environs de 1 000°, est total.

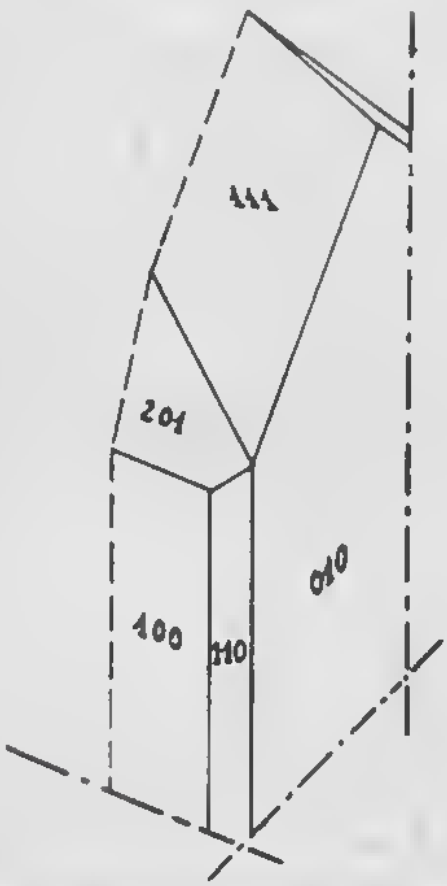


FIG. V-8. — Polycrase, Caroline du Sud, n° V-3806.P.

Source : MNHN, Paris

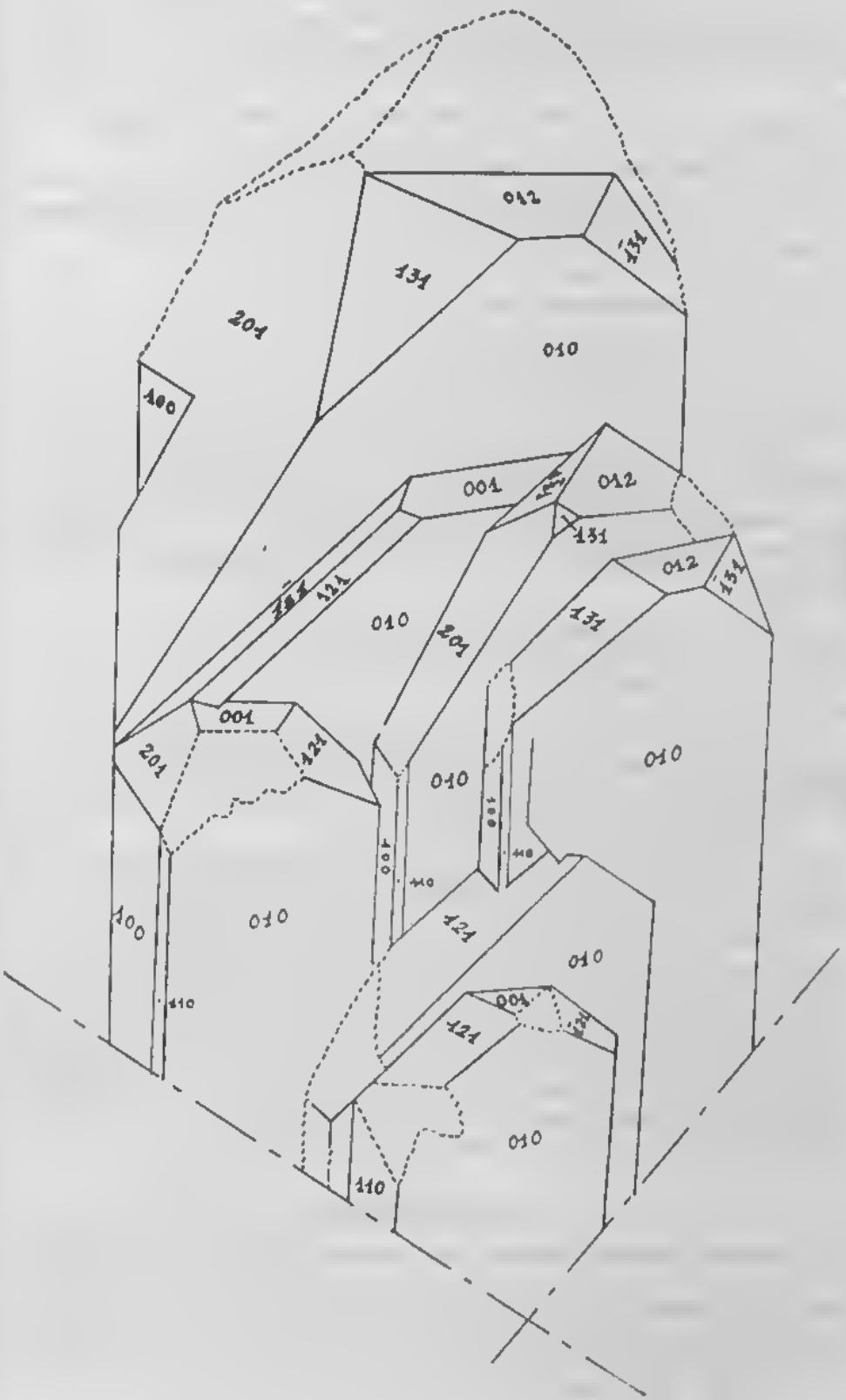


Fig. V-9. — Euxénite, Mandridrano, (Mad.) nº M-127.94.

Source : MNHN, Paris

Le rapport d'axes cité n'est bien entendu qu'approximatif. Comme on l'a déjà dit, l'imperfection des cristaux cache la réalité, elle-même probablement variable avec les individus, en raison de l'importance des remplacements. On ne comprend d'ailleurs pas pourquoi Brögger donne quatre décimales pour exprimer une valeur qu'il juge lui-même « incertaine » et « peu exacte ».

Arnott donne, nous le rappelons, pour deux euxénites de l'Ontario, les valeurs calculées d'après les clichés de poudre, $a : b : c = 0{,}3789 : 1 : 0{,}3546$ et $0{,}3800 : 1 : 0{,}3555$. Nous trouvons pour une euxénite malgache (Fiadanana, n° 114-578), $0{,}380 : 1 : 0{,}353$.

Brögger, tire son rapport de deux valeurs angulaires concernant le polycrase dont il démontre par ailleurs qu'il ne présente pas de ce point de vue, de différences avec l'euxénite. Ces valeurs sont :

$(111) : (\bar{1}11) = 82°34'$

moyenne de sept mesures d'un écart maximum de 1°54′ et

$(110) : (1\bar{1}0) = 41°30'$

moyenne de trois mesures d'un écart maximum de 17′.

De ce dernier résultat on tire a/b que l'on combine ensuite avec le premier pour obtenir c/b.

De notre côté nous avons effectué une séric de mesures sur le cristal jugé le plus parfait parmi les nombreux dont nous disposons. Il s'agit d'un polycrase de Caroline du Sud (U.S.A.) (n° V-3818 P.). Ce cristal, en réalité un fragment, est représenté figure V-8. Ses faces, ternes, sont cependant d'une netteté parfaite. Chaque valeur est, comme on l'a dit, la moyenne de trois mesures effectuées selon la méthode indiquée par P. Schei à propos de la fergusonite : réadaptation de nouvelles plaquettes de verre sur les faces avant chaque mesure. Les résultats sont les suivants :

$(100) : (111) = 48°28'$ écart maximum entre les mesures : 30′

(111) $\varphi = 76°36'$ écart maximum entre les mesures : 1°

$\rho = 45°05'$ calculé

dont on tire $a : b : c = 0{,}35 : 1 : 0{,}33$

(110) $\varphi = 68°24'$ écart maximum entre les mesures : 20′

dont on tire $a/b = 0{,}396$. La différence est considérable et s'explique probablement en raison d'une déformation illustrée par la mesure suivante :

$(010) : (100) = 90°51'$ écart maximum : 15′.

En outre, la disposition en zone, autour de l'axe c, des faces (010), (110) et (100), n'est pas parfaite. On constate entre ces faces une inclinaison relative de l'ordre de 10′. (201) est trop imparfaite pour pouvoir être mesurée.

Par ailleurs les euxénites malgaches présentent très souvent un faciès différent de celui des spécimens provenant d'autres régions. Les faces de l'échantillon que nous présentons dans la figure V-9, sont suffisamment nettes pour qu'on puisse les identifier avec certitude mais cependant pas assez pour permettre la mesure précise de leur position angulaire.

La forme (111) constante dans le bouclier nordique et en Amérique est absente et remplacée par (121) ou (131). On remarque que la première de ces formea est, au moins dans l'exemple que nous donnons, toujours accompagnée de (001) alors que la seconde l'est par (012). Cette dernière forme, inconnue dans les autres régions, s'accorde cependant avec le groupe de recouvrement proposé par Arnott.

V-5. La samarskite

Les données actuellement admises pour ce minéral reposent sur un travail de E. S. Dana (1876) concernant les samarskites de Caroline du Nord (U.S.A.), lui-même confirmé par un travail de W.C. Brögger (1906) se rapportant aux spécimens de Norvège.

La symétrie est ortborhombique avec $a : b : c = 0{,}55 : 1 : 0{,}52$. Pour le premier auteur le rapport d'axes est tiré de deux mesures :

$(\bar{1}20) : (120) = 95°$

$(\bar{1}01) : (101) = 93°$,

Source : MNHN, Paris

L'écart maximum entre les valeurs mesurées et calculées pour les autres formes, sur la base des mesures précédentes prises comme référence, est de 45′. Cependant l'incertitude est grande quant à la signification des résultats, si l'on s'en tient aux rares renseignements concernant la précision des mesures, faites au goniomètre d'application.

Brögger tire également son résultat de deux valeurs :

(101) $\rho = 43°$
(130) $\phi = 31°$.

La première représente la moyenne de huit mesures dont l'écart maximum n'est pas précisé. Pour la seconde on n'indique pas le nombre de mesures effectuées.

Une vérification est également effectuée à l'aide des autres formes dont on calcule la position angulaire en prenant les deux valeurs de base comme référence. L'écart maximum avec les valeurs mesurées atteint ici 2°. Il est dans la plupart des cas, d'environ 1°.

L'angle (100) : (010) mesuré est bien de 90°.

Comparant la samarskite à la columbite, Brögger remarque que leurs rapports d'axes $a : c$ respectifs sont très voisins, en fait 1 : 0,93 pour la première et 1 : 0,89 pour la seconde. Dans ces conditions, les rapports $a : b$ (et $b : c$) respectifs étant très différents, il en conclut que si on admet a et c respectivement égaux entre la samarskite et la columbite, l'axe b de la première est compris entre les trois quarts et les deux tiers de l'axe correspondant de la seconde.

Cette remarque pourra trouver son utilité quand une structure concernant un corps de composition comparable à celle de la samarskite pourra être proposée.

Elle est en quelque sorte confirmée par une autre remarque intéressante de Brögger. Lorsque samarskite et columbite sont présentes dans le même gisement, elles sont toujours associées en groupement à axes parallèles. Ces associations ont lieu de deux manières différentes :

1. A Odegardssletten (près d'Anneröd) il s'agit d'une croissance par épitaxie, de la columbite sur la samarskite;

2. A Aslakhullet (près Anneröd) la samarskite est complètement enrobée par un cristal de columbite de très faible épaisseur, présentant cependant ses propres formes. Il s'agit là de ce que l'auteur avait primitivement appelé l'annerödite.

Les bons cristaux de samarskite sont en fait très rares. Nous n'avons finalement pu disposer d'aucun. Un échantillon de Miask (Oural), n° V-313.S portant le nom de samarskite (sa radioactivité atteint le quart de celle d'une bétafite), présente cependant les formes de la columbite :

(111) $\varphi = 74°46'$ valeur théorique 75°01′ 1/2
(110) $\varphi = 68°18'$ valeur théorique 68°05′
(130) $\varphi = 39°31'$ valeur théorique 39°38′ 1/2

Ce cas s'apparente probablement à celui de l'annerödite.

Les spécimens que nous avons étudiés, soit directement ou indirectement, sont originaires des principaux gisements connus. Ces gisements sont rassemblés dans les boucliers canadien et scandinave, et à Madagascar. Les espèces qu'on y rencontre ont en général des faciès particuliers. La distinction de ces faciès n'est pas essentielle pour le but que nous poursuivons mais on peut en donner les principaux caractères.

Fergusonite. — Les formes pratiquement constantes sont (001) et (101). (510) [ou (410) ?], n'est vraiment très développée qu'à Madagascar, conférant aux cristaux la forme d'un bâtonnet carré. (311) n'a été signalée qu'en Norvège.

Euxénite (010), (100), (110) et (201) sont les formes constantes. Les faciès nordique et américain sont pratiquement identiques. Ils sont caractérisés par la présence de (111) et l'absence de (121), (131), (012) et (001). A Madagascar c'est le contraire qui est vrai. Rareté de (111) et présence des quatre autres formes.

Samarskite. — Ces minéraux sont différents en Norvège et en Amérique. (100), (010) et (101) sont constantes mais (120), (130) et (201) semblent particulières à la Norvège où (001) apparaît également parfois. En Caroline du Nord on relève la présence de (110) et (131).

Source : MNHN, Paris

CHAPITRE VI

LE CONTEXTE GÉOLOGIQUE

On a évoqué à plusieurs reprises au cours de ce travail, le fait que les conditions de gisement des minéraux de la famille du pyrochlore se distinguent nettement de celle des autres niobotantalates métamictes, remarquablement constantes et caractérisées par la pauvreté en calcium du milieu générateur. Le pyrochlore au contraire, se rencontre dans des gisements de différents types mais présentant cependant un caractère commun, qui est l'abondance du calcium.

Nous n'aurons d'autre but dans ce court chapitre, que de tenter de donner tout leur sens à ces remarques en nous appuyant sur les faits connus.

VI-1. Les gisements pegmatitiques

Si on exclut les pyrochlores, on peut dire que les niobotantalates métamictes, y compris donc la bétafite, largement répandus à la surface du globe et principalement dans les plates-formes anciennes, se rencontrent exclusivement dans les pegmatites des granites les plus acides.

A. E. Fersman (1931) considérait ce fait comme suffisamment constant pour accorder à ces différentes espèces une place particulière parmi les minéraux « typomorphes » de la phase « C » qui est celle correspondant à la différenciation pegmatitique proprement dite, au cours du refroidissement magmatique. Le critère n'est pas ici un faciès particulier d'une espèce donnée mais la présence de l'une quelconque d'entre elles ou même plusieurs, quel que soit le faciès. L'auteur constate au maximum un étalement de leur apparition entre la fin de la phase « B » et le début de la phase « D ». Nous avons vu dans le chapitre précédent que certains faciès pouvaient apparaître préférentiellement selon le gisement, mais cela ne met pas en cause son type qui est toujours le même.

A Madagascar, contrée d'origine de la bétafite, les minéraux du groupe du pyrochlore sont rares. Nous y reviendrons plus loin. A Lacroix (1922, t. II, p. 244 à 373) montre que les gisements des autres niobotantalates métamictes ont leur siège dans les pegmatites potassiques (à microcline exclusif ou dominant) qu'il oppose aux pegmatites sodolithiques (à albite constante) dans lesquelles il n'a trouvé que des gisements de columbite associée parfois à l'euxénite seule.

VI-2. Les gisements du pyrochlore

De leur côté, les minéraux du groupe du pyrochlore se forment aussi bien dans les pegmatites granitiques que dans celles des roches plus alcalines, dans les syénites néphéliniques et dans les carbonatites. Il était donc intéressant de commencer par s'informer sur l'extension relative de ces différents types de gisements.

On peut en avoir une idée en se référant à une étude très documentée de J. Ducellier (1963) sur la géochimie du niobium et du tantale, à objectif économique. Les réserves mondiales de ces deux éléments sont surtout concentrées dans les carbonatites sous la forme exclusive de minéraux de type pyrochlore. Elles sont estimées à peu près mille fois plus importantes

Source : MNHN, Paris

que celles contenues dans les gîtes filoniens, magmatiques ou alluvionnaires. A eux seuls, les gisements des carbonatites d'Araxa (Brésil) et de Lueshe (Uganda) semblent renfermer plus de la moitié du niobium connu.

Les carbonatites ne se rencontrent guère que dans les aires stables de l'écorce terrestre (plates-formes anciennes) où elles sont accompagnées de roches basiques de divers types et notamment de syénites néphéliniques. Les minéraux du niobium et du tantale, quand il en existe, sont toujours de la famille du pyrochlore et exclusivement concentrés dans la carbonatite elle-même.

La carbonatite de Fen.

Voici la description d'un gisement connu, situé dans la région de Fen en Norvège, d'après une étude de E. Sæther (1948) dont nous extrayons notre figure VI-1 :

1. Gneiss granitique précambrien, modifié au contact de la fenite (2). La biotite est progressivement remplacée par de l'ægyrine et de l'amphibole sodique. Le microcline et postérieurement le plagioclase sont remplacés par une microperthite;

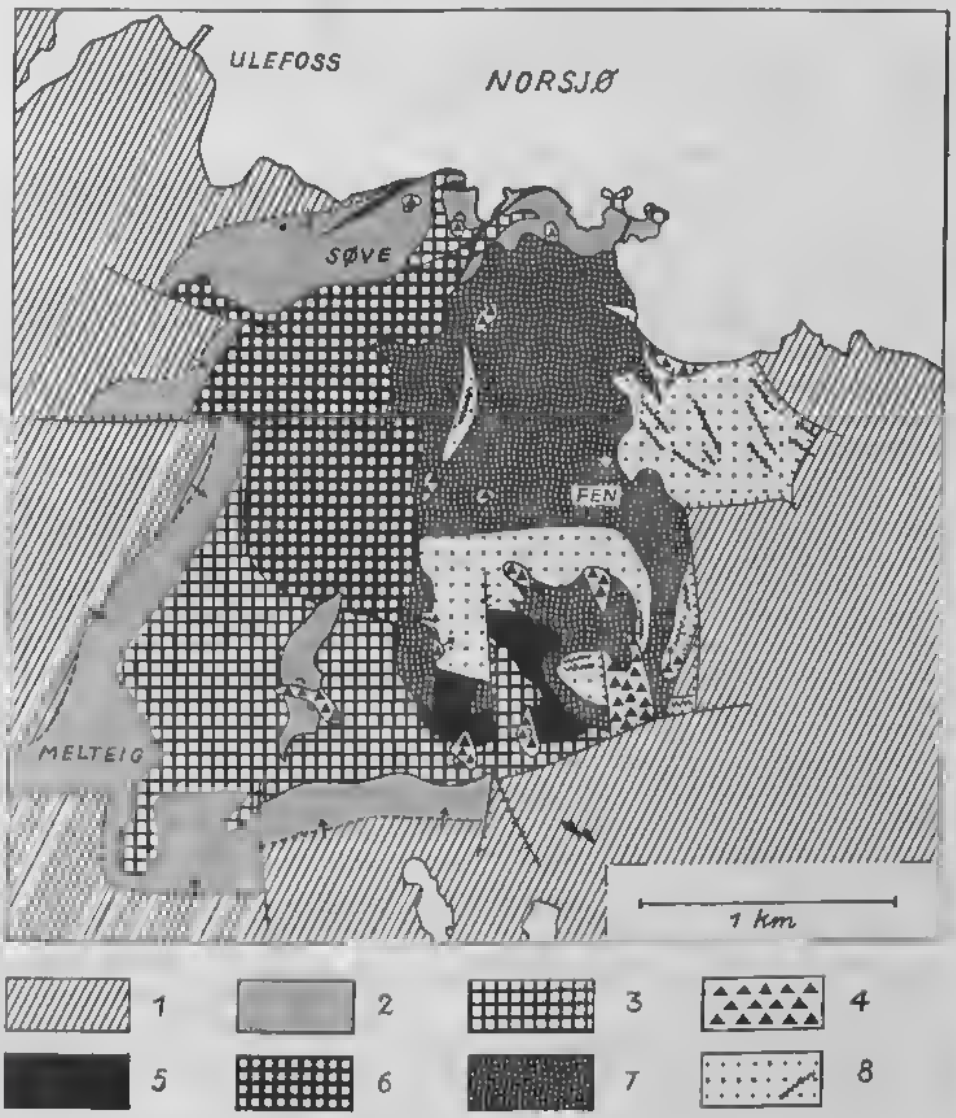


FIG. VI-1. — Carbonatites à koppite de Fen (Norvège), d'après E. Saether.
Voir explications dans le texte.

Source : MNHN, Paris

2. Fenite. Syénite alcaline principalement constituée de feldspath alcalin avec aegyrine, augite et amphibole sodique. On y rencontre, accessoirement, apatite, zircon et pyrite. Le quartz est absent dans la roche type mais on peut le rencontrer en proportions très variables;

3. Complexe de roches basiques principalement néphéliniques avec aegyrine, augite, amphibole et biotite. On y rencontre de la calcite en faibles concentrations, de la titanomagnétite, apatite, pyrite, sphène et occasionnellement mélanite et cancrinite;

4. Kimberlite;

5. Sœvite ou carbonatite proprement dite. C'est une roche complexe silicatée et carbonatée dont l'auteur estime qu'elle s'est formée à partir de la kimberlite par voie métasomatique. Elle est parfois grenue et parfois semblable à un véritable marbre. Le carbonate peut être de l'ankérite ou de la dolomie. Quand il domine la roche prend le nom de ranhaugite (7);

6. Hollaïte. La distinction de cette roche très complexe semble reposer sur un enrichissement de la sovite en pyroxène dont elle serait alors un faciès silicaté;

7. Rauhaugite. C'est le faciès plus carbonaté de la sovite;

8. Rødberg (redrok). Roche carbonatée principalement constituée de calcite et colorée en rouge par une pigmentation d'hématite. Localement, cette dernière est concentrée dans des fissures orientées N. O.-S. E. Elle est dans ce cas exploitée pour le fer.

Le minéral du groupe du pyrochlore qu'on rencontre dans cette formation est la koppite, variété pauvre en titane. Participant aux excursions du XXI[e] Congrès géologique international (Copenhague, 1960) qui eurent lieu dans la région de Fen, M. J. Orcel a visité des carrières d'exploitation et constaté que la koppite est localisée dans les zones de carbonates purs.

Les pegmatites à pyrochlore.

Quelques gisements de pyrochlore de l'Ontario (Canada) sont connus pour être de type pegmatitique. Cependant leur constitution appelle une remarque. Dans une étude consacrée à l'ellsworthite (variété de pyrochlore riche en uranium) de Haliburton County, H. V. Ellsworth (1927) décrit ainsi les pegmatites de la région de Haliburton-Bancroft :

La calcite apparaît en petits grains dans les pegmatites et les syénitites néphéliniques et parfois en très grandes masses allant jusqu'à cent tonnes dans les pegmatites à quartz et à microcline. Dans la division Harcourt-Wilberforce de cette région, la calcite n'existe pas seulement en tant que constituant des pegmatites granitiques ordinaires, mais également en « Vein-dykes » ayant jusqu'à 8 pieds de large. Les cristaux de pyrochlore sont concentrés dans ces derniers et il en est de même pour ceux qu'on trouve à Hybla (Ontario).

Un autre type de gisement pegmatitique est celui de Harding, Taos County, New Mexico (U.S.A.). Il a été décrit par A. Montgomery (1950). La masse pegmatitique est intrusive dans des amphibolites et des schistes à quartz et muscovite en contact, d'âge précambrien (fig. VI-2).

La minéralisation niobotantalique est représentée par de la columbotantalite apparaissant exclusivement dans les parties de la pegmatite en contact avec les schistes et par du microlite apparaissant exclusivement dans les parties en contact avec l'amphibolite. L'auteur montre que la formation du microlite est incompatible avec celle d'un autre minéral de niobium ou de tantale en raison de l'apport de calcium dans la pegmatite, par l'amphibolite encaissante. Dans son travail, l'auteur fait également allusion à l'existence de masses importantes de calcite dans cette formation mais sans préciser autrement leurs relations avec la pegmatite. W. C. Kelly (1940) s'intéressant surtout à cette calcite avait déjà mentionné son abondance dans la région des pegmatites de Harding sans apporter non plus d'argument susceptible de nous éclairer sur ce point.

Le pyrochlore à Madagascar.

A Madagascar on ne connaît qu'un seul gisement de minéraux du pyrochlore (A. Lacroix, 1922, t. I, p. 386). Il s'agit d'octaèdres microscopiques jaune d'or, pauvres en titane et identifiés au microlite. Ils se trouvent dans les granites à acgyrine et riebeckite d'Ampasibitika sur la côte occidentale de la pointe septentrionale de l'île. C'est une formation complexe consistant principalement dans l'intrusion de laccolites granitiques dans des calcaires liasiques. Les deux roches se sont mutuellement transformées. Les granites sont de divers types. Dans les parties qui nous intéressent, voici comment Lacroix décrit les transformations endomorphes du granite (*op. cit.*, t. II, p. 586) en se basant sur l'étude des minéraux essentiels :

« La comparaison de la composition de ce pyroxène (aegyrine) et de celles de la riebeckite montre que la pseudomorphose s'est essentiellement effectuée par élimination d'alcalis et gain

Source : MNHN, Paris

d'une quantité considérable de chaux;... Cette transformation s'est effectuée alors que la roche en place était complètement consolidée. Elle ne peut donc être due qu'à des actions pneumatolytiques et la chaux fixée a dû être enlevée aux sédiments voisins. »

Les masses de granites injectent des filonnets de 1 à 10 cm d'épaisseur dans la cornéenne environnante résultant de la transformation des calcaires liasiques. Ces filonnets sont disposés parallèlement au rubannement du sédiment. Les plus épais sont à grain fin et riches en aegyrine aux épontes. La zone axiale est pegmatitique et très quartzeuse. Elle comporte de l'amphibole dont la pseudomorphose en hedenbergite aegyrinique montre que les transformations dont il

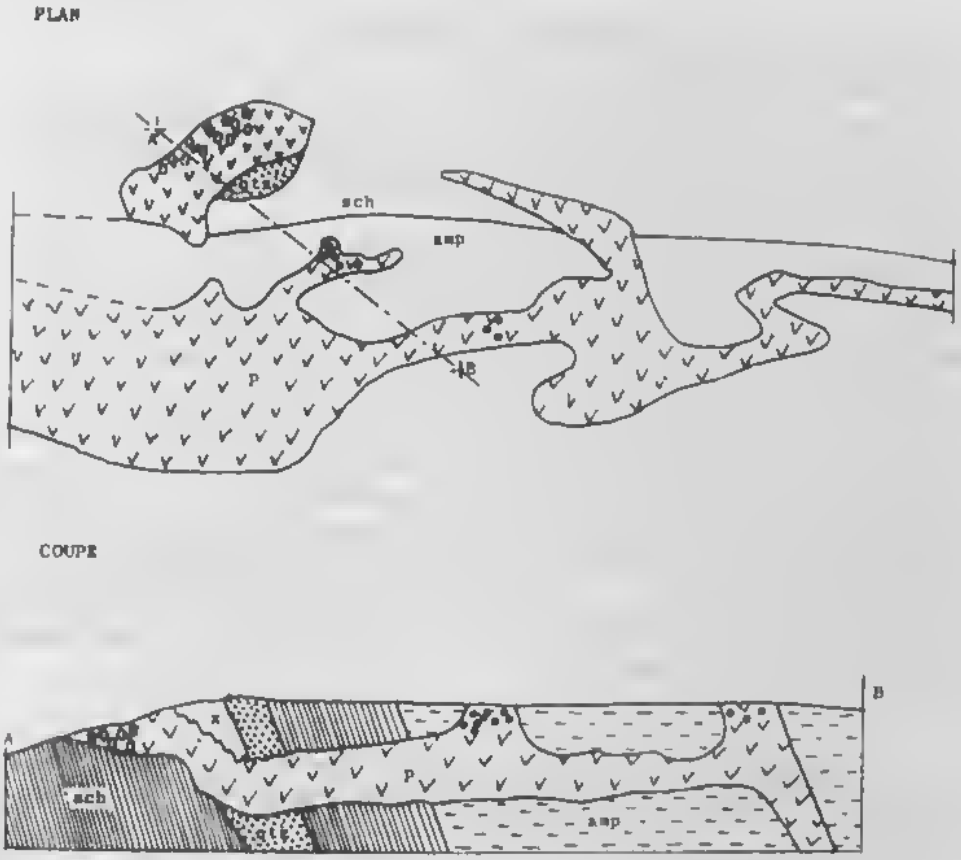


FIG. VI-2. — Pegmatite de Harding, d'après A. Montgomery, *amp* : amphibolite, *sch* : schiste, *qts* : quartzite, *x* : masse de quartz et muscovite, *p* : pegmatite, ○ : columbo-tentalite, ● microlite, A-B : 220 m.

a été question plus haut, sont « ... constantes et généralement totales dans les minces veinules granitiques... ». Le microlite d'Ampasibitika ne se rencontre que dans la zone axiale de ces filonnets où il est «... constant et souvent particulièrement abondant ». Le zircon l'y accompagne.

En résumé, on peut dire que les minéraux de type pyrochlore se forment préférentiellement dans les milieux saturés en calcium et qu'ils se distinguent en cela des autres niobotantalates métamictes. Ce fait, confronté avec la propriété qu'ont ces derniers de se transformer en pyrochlore en présence de calcium (fin du chap. IV), conduit à se demander s'il ne constitue pas une règle dans la nature.

Les nombreuses autres descriptions de gisements que nous avons étudiées ne sont jamais orientées par leurs auteurs vers la vérification de cette hypothèse, de sorte qu'il n'est guère possible d'affirmer qu'il n'existe pas d'exceptions suceptibles de lui enlever la signification que nous pensons pouvoir lui accorder.

Il n'en reste pas moins qu'il est possible de distinguer également, sur le plan génétique, la bétafite proprement dite, des espèces de la série pyrochlore-microlite.

Source : MNHN, Paris

CONCLUSIONS

I. Point de vue général

L'eau des niobotantalates métamictes.

La qualité « d'oxydes complexes » de ces minéraux, ne semble plus mise en doute par personne. On admet donc que l'eau qu'ils renferment est étrangère à leur structure. Ceci n'est cependant pas vraiment démontré. On peut seulement faire état d'une conviction fondée sur le rapprochement de certains arguments.

Il n'y a pas de relation apparente entre l'état d'altération et la teneur en eau. La seconde perte de poids de certaines euxénites, par exemple, peut être aussi importante que celle des bétafites. Elles sont cependant indemnes de toute altération visible. Selon Barsanov (1957), de tels minéraux doivent se comporter comme des substances hygroscopiques mais rien n'interdit finalement de penser qu'une partie au moins de l'eau qu'ils retiennent n'est pas fixée dans les grains épargnés par la métamictisation.

Toutefois l'euxénite et la fergusonite (bien que, pour cette dernière, le fait ne soit pas bien défini), recristallisent par voie thermique sous une forme compatible avec la morphologie de leurs cristaux. De plus il arrive de rencontrer des individus de ces espèces ne renfermant pas d'eau. On peut donc les ranger parmi les oxydes anhydres.

En ce qui concerne le pyrochlore, la bétafite et la samarskite il semble préférable de s'abstenir de conclure. Le pyrochlore recristallise également par voie thermique en une seule phase mais il constitue une série de composition très variable basée sur l'existence de lacunes réticulaires et il est difficile d'affirmer que l'eau ne peut pas avoir de place dans sa structure. Ce cas est *a fortiori* celui de la bétafite et de la samarskite dont les compositions sont également complexes et les structures inconnues.

Le rôle perturbateur des altérations.

La composition chimique des minéraux que nous avons étudiés a subi des modifications par voie d'altération. C'est un fait constant, bien que d'importance variable. Il n'est guère possible d'en établir le bilan dans chaque cas.

Cependant, on peut dire que ces modifications ne sont jamais telles, qu'elles puissent masquer les caractères essentiels des compositions que nous cherchons à identifier. L'euxénite et la fergusonite sont chimiquement étroitement définies. Le pyrochlore, la bétafite et la samarskite constituent des séries à compositions variables. Les variations de leurs compositions ne sont pas imputables à un développement particulièrement accusé des altérations.

Par contre, ces altérations ont pris suffisamment d'importance pour obscurcir le mécanisme des compensations entre ions remplaçants et remplacés. Ce fait, négligeable dans le cas des composés stœchiométriques, ne l'est plus dans le cas des espèces à composition variable. Il empêche d'établir avec certitude la nature des remplacements essentiels, déterminant l'apparition de la série.

II. Description des espèces

La fergusonite.

Identifiable en tous points à $YNbO_4$. Ce composé existe sous deux formes. L'une monoclinique, identifiée par Ferguson (1957), l'autre quadratique, identifiée par Berman (1955). Cette dernière qui nous intéresse plus particulièrement a été retrouvée par Komkov (1959) dans un spécimen anisotrope, puis par Rookshy et White (1963) dans le composé synthétique $YNbO_4$.

Source : MNHN, Paris

Nous trouvons sur un échantillon de Naegi (Japon), déjà étudié d'un autre point de vue par Pellas (1954), les paramètres suivants :

$a = 5{,}19$
$c = 11{,}00$ Å $\quad c/a = 2{,}119.$

Sur la base de ces paramètres et de la composition théorique, très proche de la réalité ($YNbO_4$) avec $Z = 4$, la densité calculée est $d = 5{,}51$. On trouve dans la nature, suivant l'état d'hydratation et l'importance des remplacements, des valeurs comprises entre 5 et 5,8.

Cependant, les relations entre la forme quadratique proposée et la morphologie des cristaux de fergusonite, restent encore à établir.

Par ailleurs, la synthèse d'un composé de niobium et d'yttrium de même structure que $YNbO_4$ semble pouvoir être obtenue avec des proportions moitié moindres d'yttrium (Nb/Y = 2, chap. IV, Euxénite). Les fergusonites ont cependant une composition rigoureusement invariable répondant aux proportions, Nb/Y = 1. N'ayant pu disposer d'une chambre permettant d'obtenir des diagrammes à haute température il ne nous a pas été possible de vérifier si la phase la plus pauvre en yttrium peut exister sous la forme quadratique.

L'euxénite.

L'accord entre les propriétés cristallographiques de la phase résultant de la recristallisation de l'euxénite, et la morphologie des cristaux établie par Brögger (1906), a été démontré par Arnott en 1950.

Le rapport découlant de l'expression AB_2O_6 traduit effectivement la composition des euxénites mais nos expériences de synthèse montrent que les ions de type B sont de deux sortes (Nb^{5+} et Ti^{4+}).

Le composé synthétique d'yttrium, titane et niobium, possédant la structure des euxénites recristallisées est celui dans lequel ces trois éléments sont en proportions équiatomiques ($YTiNbO_6$). Dans la nature, l'euxénite combine ces mêmes éléments dans des proportions relatives manifestement moins rigoureuses (tabl. I-2). Nos expériences de synthèse montrent que le composé artificiel identifiable à cette espèce peut avoir le même comportement, mais ceci n'est pas vraiment établi.

Le composé $YTiNbO_6$ dont nous avons réalisé la synthèse, a pour paramètre dans la symétrie orthorhombique :

$a = 5{,}56;$
$b = 14{,}62;$
$c = 5{,}18$ Å $\quad a : b : c = 0{,}380 : 1 : 0{,}354.$

Sur ces bases et en prenant $Z = 4$, la densité calculée est $d = 5{,}14$. Les euxénites, comme tous ces minéraux, ont des densités très variables. Celles-ci évoluent entre des valeurs inférieures à 5 et des valeurs voisines de 6.

La samarskite.

La recristallisation des samarskites par chauffage ne provoque pas le regroupement intégral de ses constituants. Ceux-ci s'assemblent sélectivement en trois phases distinctes qui sont toujours les mêmes. Ce cas est également celui de la bétafite.

Les données concernant la morphologie de cette espèce sont tirées de mesures très fragmentaires effectuées par Dana (1876) et Brögger (1906) sur des cristaux imparfaits. Leur comparaison fait apparaître des écarts sensibles. La samarskite est ortborhombique avec le rapport d'axes probable :

$a : b : c = 0{,}55 : 1 : 0{,}52.$

La composition chimique est variable. La variation semble reposer principalement sur le remplacement mutuel de Y^{3+} et Fe^{3+} dans les sites structuraux de type A mais il est difficile de le certifier en raison de la perturbation apportée par les altérations. Quoi qu'il en soit, cette composition se rapproche de celle propre aux solutions solides s'établissant entre deux composés dont les proportions relatives d'oxygène sont identiques et égales à 2/3. La vérification de ces points de vue peut servir de base à une étude ultérieure de la samarskite.

Les synthèses que nous avons entreprises dans ce but n'ont cependant pas encore donné de résultats exploitables.

Source : MNHN, Paris

Comparaison entre la bétafite et le pyrochlore.

Actuellement, l'opinion générale veut que ces deux espèces soient confondues dans une même série. Pour D.D. Hogarth (1961), dernier auteur à notre connaissance à exprimer ce point de vue, le nom de bétafite doit être réservé aux termes de cette série, comportant plus 15 % d'uranium métal.

La morphologie des cristaux ne permet finalement pas d'identifier ou de distinguer la de bétafite et le pyrochlore.

Leurs comportements thermiques sont différents. En outre nous avons montré que leur composition n'a pas tellement évolué et les raisons pour lesquelles deux minéraux supposés structuralement et chimiquement identiques, donnent dans les mêmes conditions des résultats différents, restent encore à découvrir.

Le pyrochlore n'est le plus souvent que partiellement métanicte et quelquefois pas du tout. Sa recristallisation par chauffage donne naissance à une seule phase dont la structure dite précisément de « type pyrochlore », est déterminée dans ses caractères essentiels. Le cas du microlite de Virginie mentionné dans le chapitre III (tabl. III-1) peut être considéré comme un accident illustrant les précautions qu'on doit prendre lors du chauffage.

La bétafite recristallise toujours en un mélange d'au moins deux phases et la plupart du temps trois, qui sont l'une de type rutile, l'autre de type pyrochlore, et une troisième hexagonale identique aux niobates d'uranium de synthèse. La phase manquante, quand il n'y en a que deux, est soit celle de type pyrochlore, soit la phase hexagonale. La phase de type rutile s'isole toujours et ce fait est significatif. Mis en parallèle avec le fait déjà connu, qu'un apport de calcium est nécessaire à la bétafite pour qu'elle se transforme intégralement en pyrochlore, il conduit à exprimer de deux façons les différences caractérisant les compositions respectives de ces espèces :

bétafite = pyrochlore + titane.
pyrochlore = bétafite + calcium.

Dans la mesure où ces expressions ne simplifient pas exagérément la réalité, il est permis de se demander si ces différences de composition ne risquent pas de se retrouver sur le plan structural.

L'existence d'une série isostructurale unissant les composés oxydés de niobium et d'uranium à ceux de niobium et de calcium est actuellement démontrée. Nous ne sommes pas parvenus de notre côté à reproduire un niobate de calcium à structure de pyrochlore pouvant constituer le pôle de cette série lacunaire mais nous connaissons celui réalisé par Byström (1945) répondant à la formule $Ca_2Nb_2O_7$. D'autre part nous avons obtenu la synthèse de composés oxydés unissant l'uranium et le niobium dans une structure de type pyrochlore (chap. IV), sans pouvoir définir cependant leur composition réelle. De son côté, Mme M. Gasperin (1960, p. 9) avait déjà obtenu un composé de ce genre (avec Ta au lieu de Nb) sans en établir non plus la composition. Récemment (1966) cet auteur est parvenu à en reproduire un auquel elle attribue la formule $U_{2/3}Nb_2O_7$ (soit Nb/U = 3). Le groupe de symétrie Fd3m attribué aux composés de type pyrochlore est confirmé.

Ainsi, il est démontré que les variations de la composition des pyrochlores reposent effectivement sur le remplacement du calcium par l'uranium en toutes proportions. Ce qui, à notre avis, reste à vérifier, c'est la possibilité d'inclure la bétafite dans cette série.

La confirmation de ce point de vue devrait reposer sur l'existence de composés unissant le niobium et le titane, en proportions pratiquement équiatomiques, avec l'uranium et le calcium. Plusieurs tentatives que nous avons effectuées dans ce sens sont demeurées sans résultats. Le titane s'isole toujours dans une phase de type rutile.

Dans le premier chapitre de ce travail nous avons remarqué que les divers niobotantalates métamictes ont des compositions qualitativement identiques. On constate également que, hormis le pyrochlore, ils se forment toujours dans le milieu propre aux pegmatites. Le rapprochement de ces deux faits conduit à envisager ces minéraux comme faisant partie d'un même système thermodynamique dans lequel l'augmentation relative des proportions de certains éléments détermine l'apparition de la structure particulière à chaque espèce.

La vérification de ce point de vue pourra constituer la suite logique de ce travail. Elle conduira à rechercher les conditions d'équilibre des divers composés oxydés du niobium (le tantale peut être négligé) avec Ti, U, Ca, Na, Y et Fe^{2+}, seuls essentiels à la constitution de toutes les espèces.

Source : MNHN, Paris

BIBLIOGRAPHIE

Arnott R. J. (1950). — *Amer. Min.*, 35, p. 390.

Barblan F. (1944). — *Structure Reports*, IX, p. 176.

Barsanov G. P. (1957). — *Trav. Musée minéralogique Acad. Sc. U.R.S.S.*, fasc. 8.

Barth T., F., W. (1926). — *Norsk Geol. Tids.*, 9, p. 23.

Berman J. (1955). — *Amer. Min.*, 40, p. 805.

Brandt (1943). — *Ark. f. Kemi Min. Geol.*, 17 A, nº 15.

Brogger W. C. (1906). — *Vid. Selsk. Skrift. Mat. Nat. Kl.*, 1906-1, nº 6.

Brooke H. J. et Miller W. H. (1852). — *Mineralogy*, W. Pillips London, p. 465.

Byström (1945). — *Ark. f. Kemi*, 18 A, nº 21.

Capitant M. et Weinryb E. (1960). — *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, p. xxxviii.

Castaing R. (1951). — Thèse Sciences, Paris.

Clark G. et Reynolds D. (1937). — *Ind. Eng. Chem.*, nº 29, p. 711.

Dana E. S. (1876). — *Amer. J. Sc.*, 3e série, XI, p. 201.

Ducellier J. (1963). — *Chron. Minér. et Rech. Minière*, nº 317, p. 67 et p. 115.

Ellsworth H. V. (1927). — *Amer. Min.*, 12, p. 48.

Fauquier D. (1959). — *C.R. 84e Congrès Soc. sav.*, p. 303.

Fauquier D. (1960). — *C.R. Acad. Sc.*, 250, p. 3032.

Fauquier D. (1961). — *C.R. Acad. Sc.*, 252, p. 3283.

Fauquier D. (1963). — *C.R. Acad. Sc.*, 257, p. 3957.

Ferguson R. B. (1957). — *Canad. Mineralogist*, 6, p. 72.

Fersman A. E. (1931). — *Les pegmatites*, traduction R. du Trieu de Terdonck, J. Thoreau et Altri» Bibliot. Labo. Min. Muséum, Paris.

Gaertner H. R. (1930). — *Neues Jahrb. Min. Geol.*, 61, p. 1.

Gasperin M. (1957). — *C.R. Acad. Sc.*, 244, p. 1295.

Gasperin M. (1960). — *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, LXXXIII, p. 1.

Gasperin M. (1965). — *C.R. Acad. Sc.*, 261, p. 3417.

Gasperin M. (1966). — *C.R. Acad. Sc.*, 263, p. 135.

Gerling E. K. et Vladimirovna M. E. (1942). — *C.R. Acad. Sc. U.R.S.S.*, 37, p. 179.

Haidinger W. (1826). — *Trans. Roy. Soc. Edinburg*, X, p. 271.

Hogarth D. D. (1961). — *Canad. Mineralogist*, 6, part. 5, p. 610.

Hurley P. M. (1952). — *Trans. Am. Geophys. Union*, 33, p. 174.

Jona F., Shirane G. et Pepinsky R. (1955). — *Phys. Rev.*, 98, p. 903.

Kelly V. C. (1940). — *Amer. Min.*, 25, p. 357.

Komkov A. I. (1959). — *C.R. Acad. Sc. U.R.S.S.*, 126, p. 853.

Kovba L. M., Sirotkina E. I., Trunov V. K. (1965). — *Rev. Chim. Anorg.*, Univ. Lomonossov, Moscou, t. X, fasc. 2, p. 349.

Lacroix A. (1922). — *Minéralogie de Madagascar*, A. Challamel, Paris.

Lang G. (1954). — *Z. Anorg. Chem.*, 276, p. 76.

Lokka L. (1950). — *Bull. Soc. Geol. Finlande*, nº 149.

Loopstra B. O. (1964). — *Acta Cryst.*, 17, p. 651.

Machatschki F. (1929). — *Zeit. Krist.*, 72, p. 291.

Machatschki F. (1932). — *Chem. d. Erde*, 7, p. 56.

Montgomery A. (1950). — *Amer. Min.*, 35, p. 853.

Source : MNHN, Paris

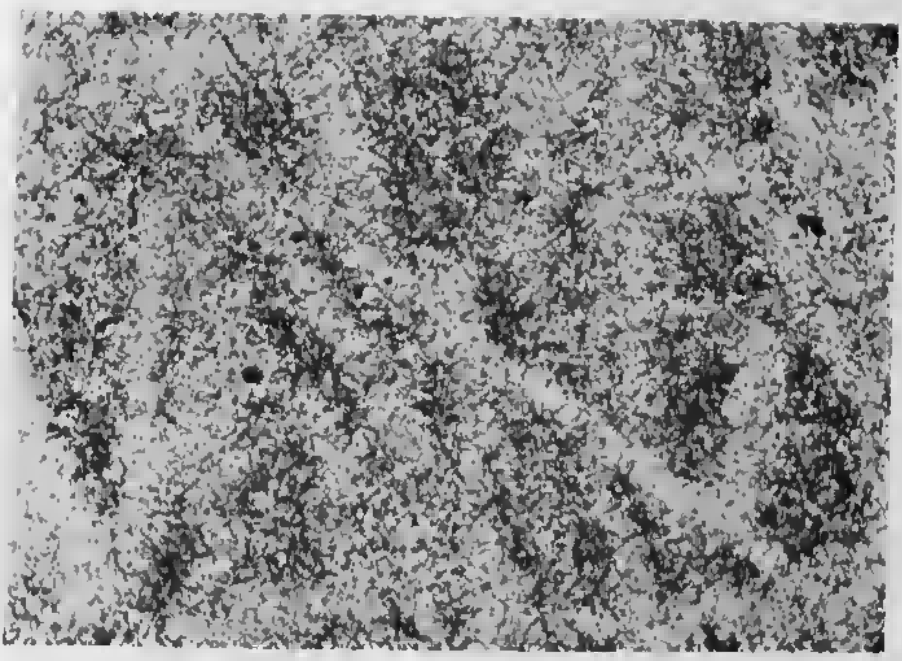
ORCEL J. (1953). — *C.R. Acad. Sc.*, 236, p. 1052.
ORCEL et FAUQUIER D. (1957 *a*). — Second Colloque Chimie Haute Temp. Paris.
ORCEL et FAUQUIER D. (1957 *b*). — *C.R. Acad. Sc.*, 245, p. 701.
ORCEL J., FAUQUIER D. et FOEX M. (1955). — *C.R. Acad. Sc.*, 241, p. 658.
ORCEL J. et LEVY C. (1953). — *C.R. Acad. Sc.*, 236, p. 1177.
PELLAS P. (1952). — *C.R. Acad. Sc.*, 235, p. 1134.
PELLAS P. (1954). — *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, LXXVII, p. 461.
PELLAS P. (1965). — *Mém. Muséum Nat. Hist. Nat.*, XII, 5.
ROOKSBY H. P. et WHITE E. A. D. (1963). — *Acta Cryst.*, 16, p. 888.
SABATIER G. (1952). — *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, LXXV, p. 523.
SABOT R. C. (1914). — Thèse Genève, n° 519.
SAETHER E. (1948). — *Norsk Geol. Tids.*, 27, p. 66.
SCHEI P. (1905). — *Nyt Mag. Naturv.*, Christiana, 43, p. 137.
SCHRÖDER A. (1928). — *Z. Krist.*, 67, p. 532.
STOCKER J. (1961). — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, Fasc. 1, p. 78.
TABUKO J., UEDA T. et NISHIMURA S. (1951). — *J. Geol. Soc. Japon*, 57, p. 171.
TRUNOV C. K., SIMANOV J. P. et KOVBA L. M. (1963). — *Zh. Strukt. Khim. S.S.S.R.*, 4, p. 277.
VAN DER VEEN A. H. (1963). — *Kon. Ned. Geol. Mijnbouw. Genot.*, Geol série, n° 22.
VAN WAMBEKE L. (1960). — *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, LXXXIII, p. 295.

BIBL. DU MUSEUM D'HIST. NATUR.

IMPRIMERIE NATIONALE. — 8 564011 6

Source : MNHN, Paris

a. Microphotographie de la lame mince en lumière transmise (gross. 50).



b. Microphotographie de la plaque nucléaire (Ilford C 2) après exposition sur la section polie (33 h.) (gross. 50).

Fig. II-2. – Bétafite Ranomafana, (Mad.) n° M-120.197. Partie fondue au four solaire.

8 504011 6

BIBL. DU MUSEUM D'HIST. NATUR.

Source : MNHN, Paris

Bétafite. Ranomafana,
(Madag.) n° M-120.197.

Bétafite. Fiadanana.
(Madag.) n° M-121.262.

Bétafite, Sambaina.
(Madag.) (non répertorié).

Euxénite, Sambaina.
(Madag.) n° M-139.211

Euxénite, Samiresy,
(Madag.) n° M-111.520.

Fergusonite, Ranomafana.
(Madag.) n° M-120.201.

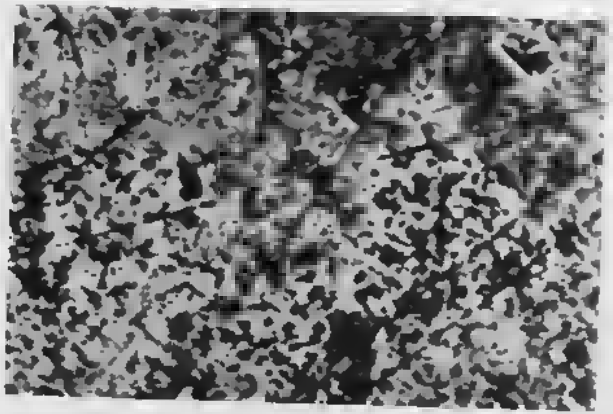
Loranskite, Nuolaïnniemi,
(Finlande) n° M-110.20.

Fig. II-3. — Empreintes autoradiographiques par contact de la section polie sur plaques nucléaires, (Ilford C2) (gross. 1.5).

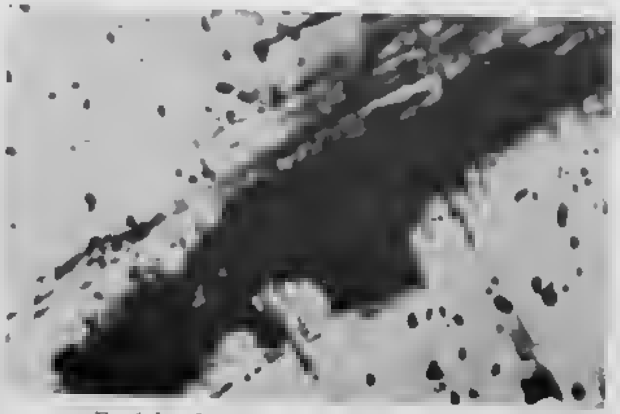
Source : MNHN, Paris

BIBL. DU MUSEUM D'HIST. NATUR.

Bétafite, Fiadanana, (Madag.) n° M-121.262.



Bétafite, Sambaina, (Madag.) (non répertorié).



Euxénite, Sambaina (Madag.) n° M-139.211.

Loranskite, Nuolaïnniemi, (Finlande) n° M-110.20.

Fig. II-4. — Sections polies des échantillons. 1 mm = 15 μ sur la section.

Source : MNHN, Paris

Source : MNHN, Paris